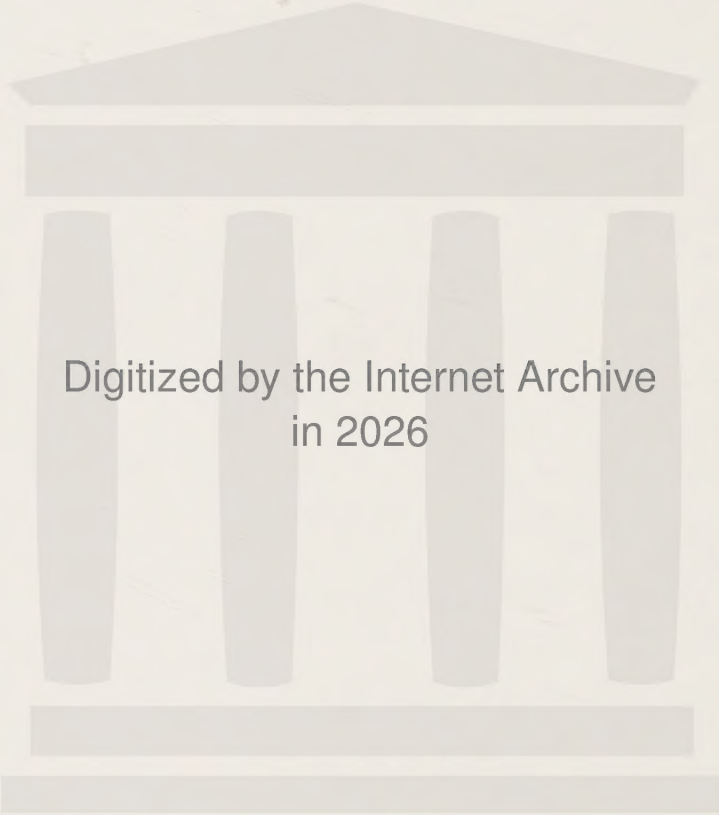


**Untersuchungen zur Reaktivität
von Amino-methylen-boranen,
sowie Versuche zur Darstellung
und Charakterisierung
C-lithiiertes Alkyl-amino-borane**

Christine Euringer

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554816_0048

Untersuchungen zur Reaktivität von Amino-methylen-
boranen, sowie Versuche zur Darstellung und Charak-
terisierung C-lithierter Alkyl-amino-borane

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Christine Euringer
aus Pfaffenhofen

Juli 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1985 bis Februar 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine großzügige Unterstützung.

An dieser Stelle sei nun all denen herzlich gedankt, die in irgend einer Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gebührt:

- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und Kollegialität
- Herrn Dr. W. Storch, Herrn Dr. A. Pröbstl, Herrn Dr. R. Cea-Olivares und Herrn Scott Helm für anregende Diskussionen in allen Bereichen
- Frau P. Lenke, die während ihrer Ausbildung mit viel Geschick einen großen Teil der Experimente durchführte
- Frau P. Seiberlich, Herrn S. Böck und Herrn P. Rahm, die eigene Arbeitszeit für die Aufnahme von NMR-Spektren opferten
- Herrn K.-P. Hartmann, Herrn M. Werner und Herrn Chr. Störle für gute und erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika
- Frau Hanatschek und Frau Kiesewetter für die sorgfältige Aufnahme der Infrarot-Spektren
- Frau Ewald für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen
- Frau Eichin, Frau Jontczak und besonders Frau Stara für die Messung vieler Routine-NMR-Spektren
- Frau Moser und Herrn Schönauer für die durchgeführten Elementaranalysen
- Herrn Lenke für die zuverlässige Erledigung aller glastechnischen Arbeiten

Bei den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich mich für ihr Interesse am Fortgang der Arbeit bedanken, besonders aber bei Herrn Dr. D. Schlosser, der neben seiner beruflichen Tätigkeit die Zeit fand, für meine Arbeit wichtige ^{14}N -NMR-Spektren zu messen.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
1. Darstellung von Vorstufen neuer Boracyclopropane	6
1.1. Einleitung	6
1.2. Addition von Bortrihalogeniden an 9-Fluorenyliden- 2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 1	8
1.3. Addition von Aryldihalogenboranen an 9-Fluorenyl- liden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran 1	11
1.4. Versuche zur reduktiven Enthalogenie- rung	14
1.5. Diamino-diborylfluorene	16
1.6. Addition von Isopropyl-phosphordichlorid an 1	20
1.7. Enthalogenieversuche	22
2. Darstellung und Charakterisierung neuer Amino-halogen-organylbore	27
2.1. Einleitung	27
2.2. Synthese neuer Halogen-organyl- (2.2.6.6-tetramethylpiperidino)bore	27
2.2.1. Umsetzungen mit acyclischen Organylverbindungen	27
2.2.2. Umsetzung mit Natrium-cyclopentadienid und Lithium-1.2.3.4-tetramethyl-cyclopentadienid	29
2.3. Variation der Aminoreste in Amino- halogen-organylbore	35
2.3.1. Synthese neuer Amino-chlor-(9-fluorenyl)bore	35
2.4. Versuche zur HX-Eliminierung	44
2.5. Darstellung eines Alkyl-(9-fluorenyl)halogenbore	50
3. Versuche zur Darstellung des zweifach	

	koordinierten Difluorenyl-borates	55
3.1.	Versuche zur Darstellung von	
	Bis-(fluorenyl)-halogenboranen	55
3.1.1.	Umsetzungen von BX_3 mit Fluorenyllithium	55
3.1.2.	Darstellung von Bis-	
	(9-trimethylsilyl-fluorenyl)halogenboran	59
3.2.	Darstellung von Amino-bis(fluorenyl)-boranen	62
3.2.1.	NMR-spektroskopische Charakterisierung	64
3.2.2.	IR-Spektren	72
3.2.3.	Umsetzungen von 62 , 63 und 64 mit BCl_3 und HCl	74
	Darstellung borylstabilsierter Carbanionen	79
4.1.	Einleitung	79
4.2.	Deprotonierung von Amino-organyl-boranen	
	mit n- und t-Butyllithium	81
4.3.	Addition ionischer Verbindungen an 9-Fluorenyl-	
	liden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1	84
4.3.1.	^{11}B -NMR-Spektren	86
4.3.2.	1H -NMR-Spektren	89
4.3.3.	^{13}C -NMR-Spektren	92
4.3.4.	7Li - und ^{14}N -NMR-Spektren	95
	EXPERIMENTELLER TEIL	101
1.	Versuche zu Kapitel 1	104
2.	Versuche zu Kapitel 2	116
3.	Versuche zu Kapitel 3	135
4.	Versuche zu Kapitel 4	148
	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	161

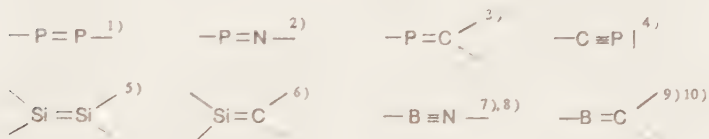
Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr)
h	Stunde
min.	Minuten
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
q	Quartett
quint	Quintett
sept	Septett
m	Multiplet
J	Kopplungskonstante
Me	Methyl
Et	Ethyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
^t Bu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
cp	Cyclopentadienyl
Me ₄ cp	1-2.3.4.5-Tetramethylcyclopentadienyl
C ₁₃ H ₉	9-Fluorenyl
C ₁₃ H ₈	9-Fluorenyliden
C ₂₁ H ₁₃	9-Dibenzo[a,i]fluorenyl
C ₂₁ H ₁₂	9-Dibenzo[a,i]fluorenyliden
TMEDA	1.2-Bis(dimethylamino)ethan
tmp	2.2.6.6-Tetramethylpiperidin(o)

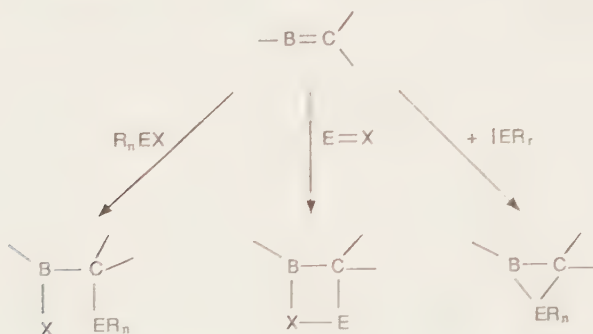


EINLEITUNG

Durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten gelang in den letzten Jahren der Zugang zu einer Vielzahl von Mehrfachbindungssystemen, z.B.:



Die BC-Doppelbindung bietet als koordinativ ungesättigtes System variantenreiche Synthesemöglichkeiten, über die sich neue funktionelle Gruppen in das Molekül einführen lassen. Einige Beispiele wie Insertion, 2+2-Cycloaddition sowie 2+1-Cycloaddition sind nachstehend schematisch aufgeführt.



Einige dieser Reaktionstypen sind bereits realisiert, daher sollte in dieser Arbeit im besonderen solche Reaktionen am BC Doppelbin-

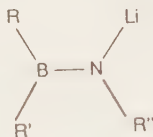
dungssystem untersucht werden, die einen direkten Vergleich mit der Reaktivität des $B\equiv N$ -Systemes ermöglichen.

Ferner galt es, Wege zur Darstellung des dem Diaminoborinium-System⁷⁾¹¹⁾ isoelektronischen CBC-Allen-Analogons zu finden.

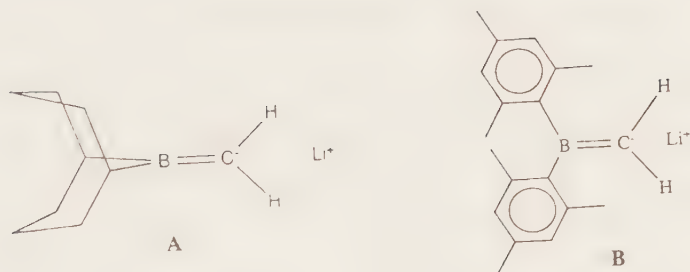


Die Reaktivität der BC-Doppelbindung sollte in diesem neuartigen Borat länger sein, als in den neutralen, monomeren Alkylidenboranen.

Während Dialkylidenborate noch unbekannt sind, kennt man seit kurzem Diorganyl-alkylidenborate¹²⁾. Diese sind isoelektronisch mit den ebenfalls noch nicht lange bekannten Diorganylaminoboraten¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾.

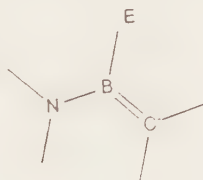


Die Darstellung von Boraten, in denen das Kohlenstoffatom negative Ladung trägt, gelang durch Verwendung von Boranen mit sterisch anspruchsvollen Organylresten (vgl. A, B), sowie durch sperige Basen zur Abstraktion eines Protons.



Das System **A**¹⁶⁾ konnte bisher lediglich "in situ" dargestellt und durch Folgeprodukte nachgewiesen werden, während **B**¹²⁾ isoliert werden konnte. Seine Charakterisierung erfolgte u.a. mittels Röntgenstrukturanalyse, die eine deutliche Verkürzung der BC-Bindung (B=C = 145.0 pm) durch -Rückbindung zeigt (zum Vergleich: "B=C" = 139.1 pm¹⁰⁾, 141.6 pm⁹⁾).

In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls "boryl-stabilisierte Carbanionen" dargestellt, deren Untersuchung sich weitgehendst auf kernresonanzspektroskopische Untersuchungen stützte.



LITERATURHINWEISE ZUR EINLEITUNG

- 1.a) M. YOSHIFUJI, I. SHIMA, N. INAMOTO, K. HIROTSU und T. HIGUCHI, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981).
- b) A.H. COWLEY, J.E. KILDUFF, T.H. NEWMAN und M. PAKULSKI, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5820 (1982).
- c) C. COURET, J. ESCUDIE und J. SATGE, Tetrahedron Lett. **23**, 4941 (1982).
- 2.a) E. NIECKE und O. SCHERER, Angew. Chem. **87**, 395 (1975).
- b) O. SCHERER und W. GLASSER, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977).
- 3.a) T. KLEBACH, R. LAURENS und F. BICKELHAUPT, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4886 (1982).
- b) K. ISSLEIB, H. SCHMIDT und C. WINKLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 75 (1982).
- 4.a) R. APPEL, G. MAIER, H.P. REISENAUER und A. WESTERHAUS, Angew. Chem. **93**, 215 (1981).
- b) G. BECKER, G. GRESSER und W. UHL, Z. Naturforsch. **36b**, 16 (1981).
- 5.a) R. WEST und M.J. FINK, Science **214**, 1343 (1981).
- b) S. MASAMUNE, Y. HANZWANA, S. MURAKAMI, T. BALLY und J.F. BLOUNT, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1150 (1982).
- c) P. BOUDJOUK, B.-H. HAN und K.R. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4992 (1982).
6. A.G. BROOK, S.C. NYBURG, F. ABDESAKEN, B. GUTEKUNST, G. GUTEKUNST, R. KRISHNA, Y.C. POON, Y.-M. CHANG und W. WONG-NG, J. Am.

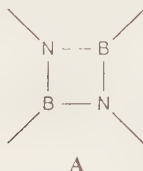
- Chem. Soc. **104**, 5667 (1982).
7. H. NÖTH und S. WEBER, Z. Naturforsch. **38b**, 1460 (1983).
 8. P. PAETZOLD, C.V. PLOTHO, G. SCHMID, R. BOESE, B. SCHRADER, D. BOUGEARD, U. PFEIFFER, R. GLEITER und W. SCHÄFER, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).
 9. B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
 10. R. BOESE, P. PAETZOLD und A. TAPPER, Chem. Ber. **120**, 1069 (1987).
 11. R. STAUDIGL und H. NÖTH, Angew. Chem. **93**, 830 (1981).
 - 12a. M.M.OLMSTEAD, P.P.POWER, K.J.WEESE, J. Am. Chem. Soc. **109**, 2541, (1987).
 - 12b. R.A.BARTLETT, X.FENG, M.M.OLMSTEAD, P.P.POWER, K.J.WEESE, J. Am. Chem. Soc. **109**, 4851 (1987).
 13. H. PRIGGE, Dissertation, Universität München, 1983.
 14. H. FUSTETTER, Dissertation, Universität München, 1977.
 15. A.-R. ROTSCH, Dissertation, Universität München, 1987.
 16. M.W. RATHKE, R. KOW, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6854 (1972).

II BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

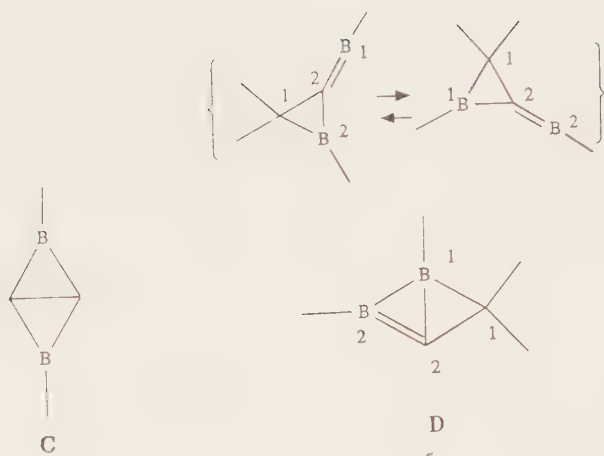
1. Darstellung von Vorstufen neuer Boracyclopropane

1.1. Einleitung

Das Boratom als Bestandteil kleiner Ringe wird seit mehreren Jahren untersucht. Sowohl die 1,3-Diaza-2,4-diboretidine **A**^{1.1-1.3)}, als auch das von B. GLASER^{1.4)} dargestellte Diboretan **B** können als Dimerisationsprodukte des jeweiligen BN- bzw. BC-Doppelbindungssystems aufgefaßt werden.

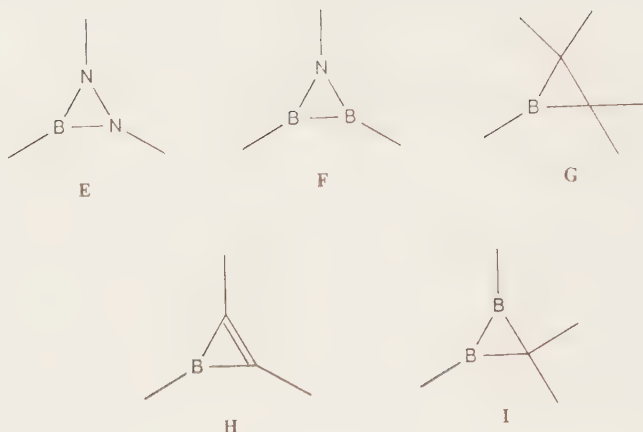


Die Dibora-bicyclobutane **C**^{1.5)} und **D**^{1.6)} sind ebenfalls seit einiger Zeit bekannt.



Ab initio Berechnungen^{1.8)1.9)} des Systems $C_2B_2H_4$ sprechen **D** die größte Stabilität zu; jedoch ist dieses System fluktuierend, wie spektroskopische Untersuchungen zeigen^{1.7)}.

Auch bei dreigliedrigen Ringen kennt man bereits mehrere borhaltige Vertreter. F. DIRSCHL^{1.10)1.11)} gelang die Darstellung des Diazaboririns **E** und des Azadiboririns **F**. Weitere Vertreter der Azadiboririne fanden u.a. W. RATTAY^{1.12)} und P. PAETZOLD^{1.13)}



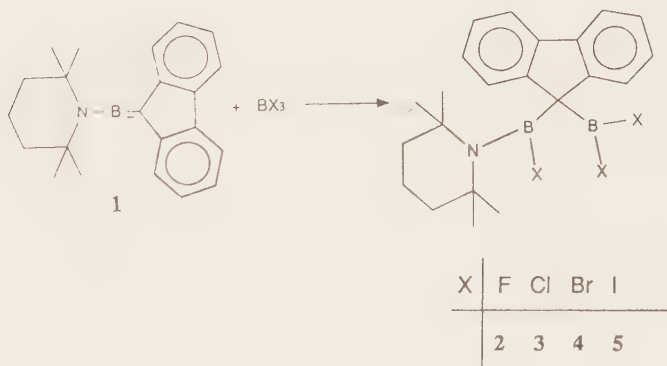
Von den nur Bor und Kohlenstoff enthaltenden Dreiringen sind Verbindungen des Typs **G**^{1.4)} und **H**^{1.14)1.15)}, ein arom. 2π -System, bekannt. Die Instabilität des Diborirans **I** gegenüber dem Boriran **G** liegt unter anderem auch an der höheren Baeyer-Spannung.

1.2. Addition von Bortrihalogeniden an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran

Zur Darstellung von Cyclopropanen werden hauptsächlich drei Wege beschritten, nämlich die reduktive Enthalogenerung einer 1,3 Dihalogenverbindung^{1.10)1.1)}, die Addition eines Carbens an eine Doppelbindung^{1.4)} und photolytische^{1.4)} oder thermische Ringverengungsreaktionen. Will man nun Vertreter der Diborirane **I** (s.o.) synthetisieren, so bietet sich von diesen Methoden in erster Linie die reduktive Enthalogenerung an, da die Erzeugung eines

carben-analogen Borens, sowie die Darstellung einer für photolytische Ringverengungsreaktionen geeigneten Vorstufe synthetisch noch nicht zugänglich sind.

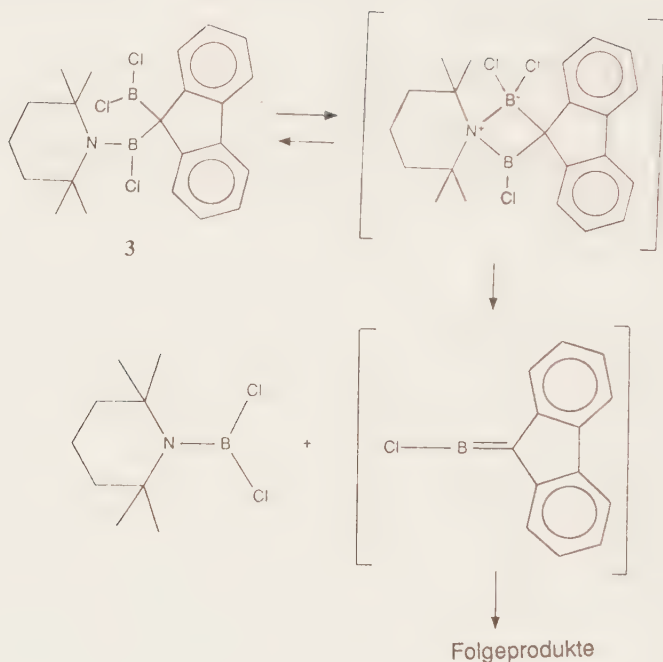
Durch Addition von BHal_3 an das von B. GLASER^{1,4)} beschriebene Methylenboran **1** erhält man nach Gl.(1) bei tiefen Temperaturen, bzw. nach Auftauen auf RT die Diborylfluorene **2** bis **5**, die aus Pentan/Hexan als feinpulverige Feststoffe isoliert werden können.



Gl. (1)

Die NMR-spektroskopischen Daten dieser neuen Verbindungen (siehe Tab. 1, 2a, 2b) entsprechen den Strukturvorschlägen **2** bis **5**. Die Verbindungen **4** und **5** zersetzen sich bei RT und erweisen sich als sehr hydrolyseempfindlich. Die Verbindungen **2** und **3** zerfallen in Substanz sowie auch in Lösung nach kurzer Zeit unter Bildung von tmpBX_2 . Das Auftreten von tmpBX_2 legt nahe, daß die BX_2 Gruppe in trans-Position zur BX-Einheit steht. Dadurch bietet die räumliche Nähe zum tmp-Rest die Möglichkeit zur Bildung eines Vierrings, der nach Gl.(2) unter Abspaltung von

tmpBX₂ zerfällt.



Gl. (2)

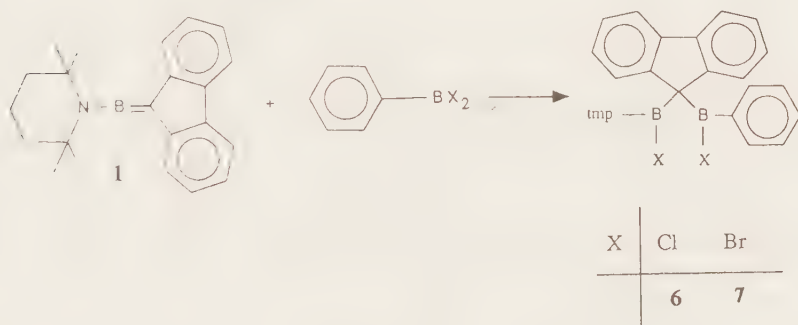
Die Additionsprodukte von BX₃ bzw. RBX₂ an Aminoimino-borane^{1.1)1.16)1.17)} führen zu einem B₂N₂-Vierring. Im Falle der Diborylfluorene **2** bis **5** könnte man einen entsprechenden B₂NC-Vierring als Zwischenstufe beim Zerfall der Verbindungen **2** und **3** vermuten. Diese sind aber ¹¹B-spektroskopisch nicht nachweisbar. Auch die Diborylfluorene **6** und **7** zeigen keine Absorptionen im vierfach-koordinierten Bereich.

Bei den o.g. Diborylaminen liefert die Umsetzung mit AlCl₃ oder GaCl₃ stabile, kationische B₂N₂-Vierringe^{1.1)1.17)}. Abfangre-

aktion zur Stabilisierung der postulierten Vierringstrukturen führen bei den Diborylfluorenen nicht zum Erfolg.

1.3. Addition von Aryldihalogenboranen an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran **1**

Bei der Umsetzung von Phenylldihalogenboranen mit **1** erwartet man die Diborylfluorene **6** und **7** (Gl. (3)).



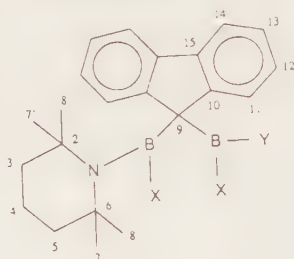
Gl. (3)

Die Reaktionen nach Gl. (3) erfolgen bereits bei Raumtemperatur. Die Produkte konnten aus Pentan als Feststoffe isoliert werden. Alle NMR-spektroskopischen Daten, die zur Sicherung der Strukturen von **6** und **7** dienen, sind in den Tabellen 1, und 2a,b aufgelistet.

Tabelle 1:

^{11}B - und ^1H -chemische Verschiebungen (in CDCl_3) der Insertionsprodukte von YBX_2 an **1**. (Halbhöhenbreiten in Hz).

X	F	Cl	Br	I	Cl	Br
Y	F	Cl	Br	I	C_6H_5	C_6H_5
Verb.	2	3	4 ^{1,4)}	5	6	7



Verb.	$\delta^{11}\text{B}$	h1/2	^1H		
	δ		aromat. H	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
2	38.8 (tmp-BF)	230	7.77-7.06	1.46-1.20	0.84
	28.1 (BF_2)	105			
3	41.9 (tmp-BCl)	505	8.13-7.17	1.55-1.26	1.03
	56.0 (BCl_2)	505			
4 ^{1,4)}	41.0 (tmp-BBr)	500	8.42-7.53	1.63	1.15
	53.2 (BBr_2)	500			
5	36.3 (tmp-BI)	625	8.07-7.19	1.73-1.65	1.23
	58.8 (BI_2)	600			
6	40.6 (tmp-BCl)	700	7.74-7.08	1.53	1.30
	54.0 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}$)	180			
7	40.0 (tmp-BBr)	650	8.24-7.43	1.37	1.01
	56.5 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}$)	300			

Tabelle 2a:

^{13}C -chemische Verschiebungen des tmp-Restes der Insertionsprodukte von YBX_2 an **1**; Numerierung der Atome wie in Tabelle 1. (LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6).

Verb.	C4	C7/8	C3/5	C2/6	sonst.	LM
2	16.1	34.3	36.0	57.2	-	1
3	16.0	34.9	35.3	57.7	-	1
4^{1,4)}	14.4	32.1	36.4	58.3	-	1
5	15.9	33.0	38.7	53.5	-	1
		31.8	38.2	54.8	-	1
6	15.2	32.7	36.5	57.4	59.9 B- C_6H_5	2
7	16.0	34.5	35.3	57.3	57.4 B- C_6H_5	2

Tabelle 2b:

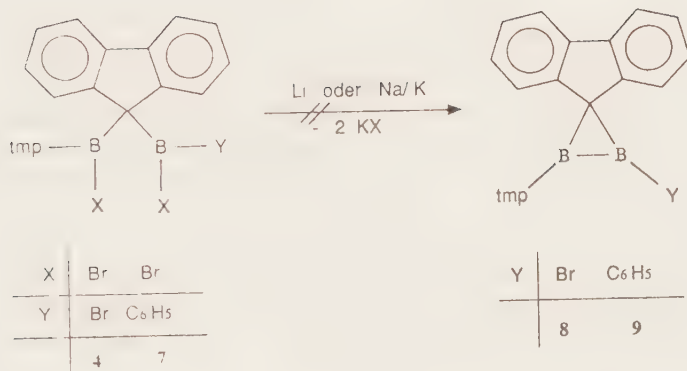
^{13}C -chemische Verschiebungen der Fluorenylreste der Insertionsprodukte von YBX_2 an **1**; Numerierung der Atome wie in Tabelle 1. (LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6).

Verb.	C9	C10	C15	C11	C12	C13	C14	LM
2	67	144.1	142.3	128.6	125.9	126.4	118.0	1
3	-	144.2	142.1	128.8	126.5	126.8	118.4	1
4 ^{1 4)}	68	144.9	140.9	128.5	126.9	127.1	120.2	1
5	n.gef.	146.8	140.9	128.9	126.8	125.7	119.4	1
		145.7	139.9	129.0	126.7	125.6	119.1	
6	65.6	146.2	142.4	*	*	*	120.4	2
7	66.2	145.4	142.0	*	*	*	118.9	2

* Zuordnung der Signale nicht möglich

1.4. Versuche zur reduktiven Enthalogenieierung

Zur reduktiven Enthalogenieierung von 1,3-Dihalogenverbindungen bewährten sich bisher K/Na-Legierung sowie Lithiumpulver. Da bei zu hohen Temperaturen und auch bei zu großen Konzentrationen an zu enthalogenieierendem Substrat die Bildung von größeren Ringen bevorzugt erfolgt, wurde in der Kälte und bei geringer stationärer Konzentration an Halogenverbindung gearbeitet. Nach Gl. (4) erwartet man die Bildung der B_2C -Dreiringsysteme **8** und **9**.

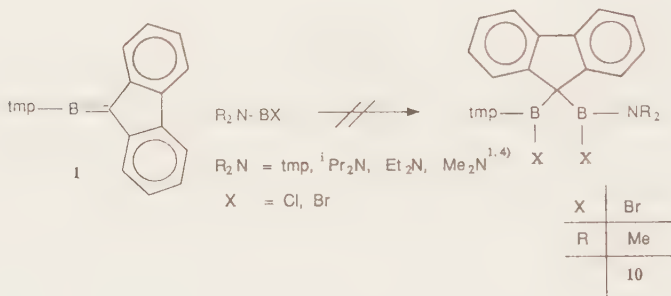


Gl. (4)

Das System **4** versuchte bereits GLASER^{1,4)} ohne Erfolg zu enthalogenieren. Seiner Meinung nach war die zu hohe Lewis-Acidität der Dibromboryleinheit der Grund, warum hier kein Ringschluß erfolgte. Die Phenylgruppe in Verbindung **7** liefert π -Elektronendichte in das leere p_z -Orbital am Bor. Doch auch hier konnte weder mit K/Na-Legierung, noch mit Lithium-Pulver ein B_2C -Dreieck dargestellt werden. Das nach Umkristallisieren aus Pentan halogenfrei erhaltene Reaktionsprodukt lieferte im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei $\delta = 42$. Die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden in **9** vorliegenden Boratome wäre somit zufällig entartet. Das 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund zu vieler Signale nicht schlüssig interpretiert werden.

1.5. Diamino-diborylfluorene

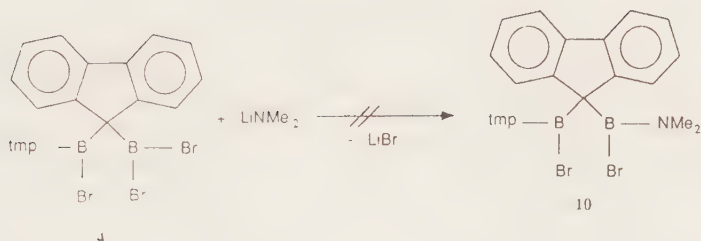
W.SIEBERT^{1,18)} et al. unternahmen bereits den Versuch, einen BBC-Dreiring durch Enthalogenieierung eines Bis(amino-chlorboryl)methans darzustellen, konnten aber nur die Bildung eines Sechsringerderivates des 1,2,4,5-Tetraborinans feststellen. Durch Verwendung einer größeren Aminogruppe, wie beispielsweise des tmp-Restes, begünstigt aus sterischen Gründen den genannten Dreiring. Die geeignete Vorstufe sollte durch Addition von R_2NBHal_2 an das Doppelbindungssystem **1** gemäß (Gl.(5)) möglich sein.



Gl (5)

Keines der Aminobordihalogenide addierte sich jedoch an die BC Doppelbindung. Selbst nach mehrtägigem Rückflußkochen in Toluol lagen die Edukte unverändert vor, das System **1** wurde durch geringe Sauerstoffspuren langsam oxidiert. Eine Wiederholung dieser Umsetzung von **1** mit frisch destilliertem Me_2NBBBr_2 endete mit der Dimerisierung des Amino-dibromborans.

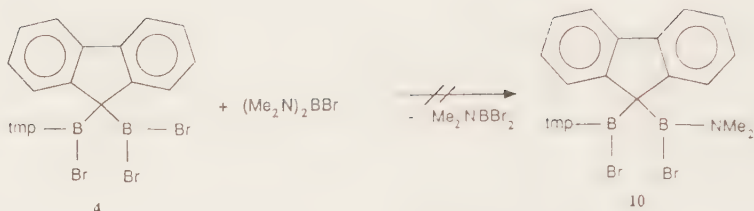
Eine andere Möglichkeit, ein Bis(halogen-aminoboryl)fluoren zu synthetisieren, bot sich in der Umsetzung von **4** mit Lithiumdimethylamid nach Gl. (6) an.



Gl (6)

Allerdings verlief die Reaktion nicht nach Gl. (6). Neben unumgesetztem Edukt **4** fand sich ein Gemisch aus Tris(dimethylamino)boran ($\delta^{11}\text{B} = 25.1$, $h1/2 = 80$ Hz) und weiteren, nicht identifizierten Aminoboranen mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von $\delta = 28$ und 32 ppm. Eine Abtrennung der Nebenprodukte schlug fehl. Die hohe Reaktivität des Lithium-dimethylamids spaltete also auch die BC-Bindung, womit es als Reagens zur selektiven Einführung eines Aminorestes an die Dibromboryl-Gruppe ausscheidet.

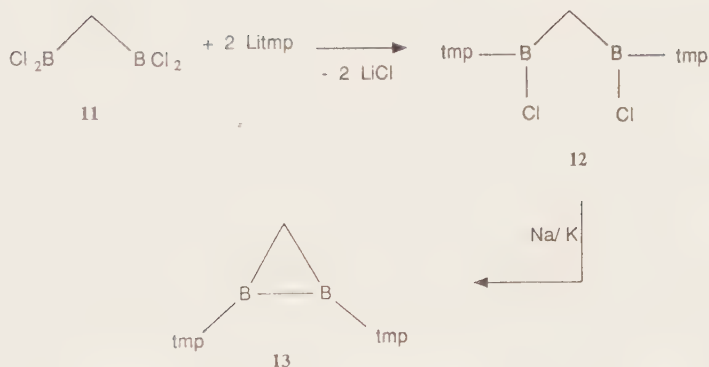
Um mildere Reaktionsbedingungen zu schaffen, wurde ein Halogen Amin-Austausch zwischen Bis(dimethylamino)bromboran und **4** untersucht.



Gl. (7)

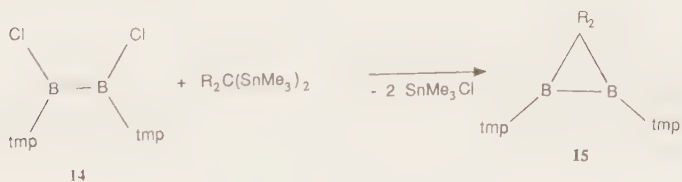
Der zu große sterische Anspruch des tmp-Restes verhindert jedoch einen nukleophilen Angriff am Bor, so daß nach mehrtägigem Rückflußkochen die Edukte unverändert vorlagen und isoliert werden konnten.

Nach diesen Ergebnissen, stellt die Addition von RBX_2 oder R_2NBX_2 keine geeignete Möglichkeit dar, Vorstufen zur Synthese des Diborirans zu erzeugen. Man bedient sich besser des einfachsten B_2C -Bausteines Bis(dichlorboryl)methan^{1.19}), welches durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten Lithium-2.2.6.6-tetramethylpiperidid nach Gl.(8) glatt in das entsprechende Substitutionsprodukt überführt werden kann^{1.20}).



Gl. (8)

Die anschließende reduktive Enthxygenierung des Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidino-chlorboryl)methans **12** sollte dann zu **13** führen. Man könnte allerdings auch, wie in Gl.(9) beschrieben, den Ringschluß gleichzeitig mit dem Aufbau des B₂C-Gerüsts vornehmen.



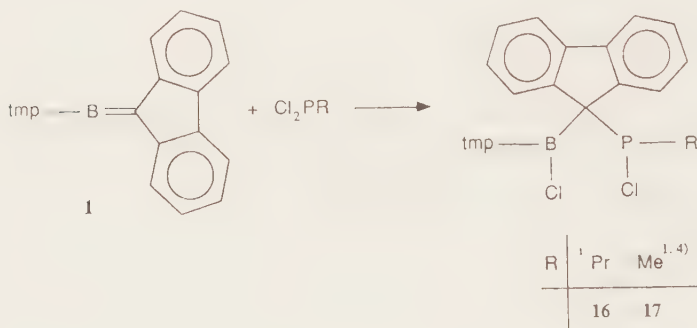
Gl. (9)

Die Schwierigkeiten dieses Syntheseweges bestehen zum einen in der schlechten Zugänglichkeit der Diboranverbindung **14**^{1,12),} zum anderen in der schwierig zu kontrollierenden Me₃SnCl-Abspaltung, da die Me₃Sn-Gruppe oft als Methylierungsagens fun-

giert^{1.21)1.22)}. Auf eine genauere Untersuchung der letztgenannten Methoden wurde hier verzichtet.

1.6. Addition von Isopropyl phosphordichlorid an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1

Als Beispiel für die Addition einer Halogenidverbindung der V. Hauptgruppe wurde nach Gl.(10) die Umsetzung von **1** mit Isopropyl-phosphordichlorid durchgeführt^{1.23)}.



Gl. (10)

Die bei Raumtemperatur stabile Verbindung **16** erwies sich aufgrund der Anwesenheit von Phosphor und Bor als sehr oxidationsempfindlich.

Tabelle 3a:

^{11}B -, ^1H - und ^{31}P -chemische Verschiebungen der Verbindungen **16** und **17**^{1,4)}; Halbhöhenbreiten in Hz.

(LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6)

Verb	$\delta^{11}\text{B}$ (h1/2)	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ aromat. H	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	P-R	LM
17 ^{1,4)}	45.5 (400)	133.0	7.30-7.84	1.63	0.95	0.17 $^3\text{J}(\text{PH}) = 15 \text{ Hz}$	1
16	45.5 (440)	158.0	6.74-7.85	1.46	0.87	nicht zuordenbar	2

Tabelle 3b:

^{13}C -chemische Verschiebungen der Verbindungen **16** und **17**; in Klammern () = $\text{J}(\text{PC})$ in Hz, Numerierung der Atome wie in Tabelle 1. (LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6)

Verb.	C4	C7/8	C3/5	C2/6	C9	arom.C	PR	LM
17 ^{1,4)}	14.7	29.3 34.7	36.7	57.2	62.0	nicht zuordenbar	14.8	1
16	14.6	29.1 35.5	37.1	57.5	60.0	120.3 (7.2) 125.8 (10.8) 127.0 (12.4) 141.1 (34.1) 143.4 (15.6) 148.1 (12.6)	19.6 27.5 (47.6)	2

Die ^{11}B -NMR-Daten von **16** und der bereits bekannten Methylverbindung^{1,4)} **17** zeigen die gleiche Verschiebung von $\delta = 45.5$ auftritt (siehe Tabelle 3). Sie entspricht den für andere Chlor-organyl(tmp)borane gefundenen Werten (siehe Kap. 2). Die ^{31}P -NMR-Signale liegen mit $\delta = 158$ (**16**) und $\delta = 133$ (**17**) im Bereich zwischen Alkyl-dichlor- (MePCl_2 : $\delta^{31}\text{P} = 192^{1,23)}$ und Dialkyl-chlor-phosphanen (Me_2PCl : $\delta^{31}\text{P} = 96.5$), verständlich, da der Fluorenylrest bzgl. seines induktiven Effekts eine Mittelstellung zwischen Methyl und Chlor einnimmt.

In den ^1H -NMR-Spektren findet man mit $\delta = 0.87$ (**16**) und $\delta = 0.98$ (**17**) im Vergleich zu den Verbindungen **3** bis **7** einen Hochfeldshift für die Methylgruppen der tmp-Reste, der auf einen Anisotropieeffekt der Fluorenyleinheit zurückzuführen ist. Aufgrund der weitreichenden PH-Kopplungen des chiralen Phosphors konnten die ^1H -chemischen Verschiebungen der Isopropylgruppe in Verbindung **16** nicht zugeordnet werden.

1.7. Enthalogenisierungsversuche

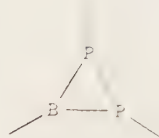
Der Ersatz eines Boratoms in den Diborirane gegen Phosphor liefert das bisher noch unbekannte Phosphaboriran **B**, das Bindeglied zwischen den bereits gut charakterisierten Borirane **A**^{1,4)} und den Diphosphaborirane **C**^{1,24)1.25)}.



A

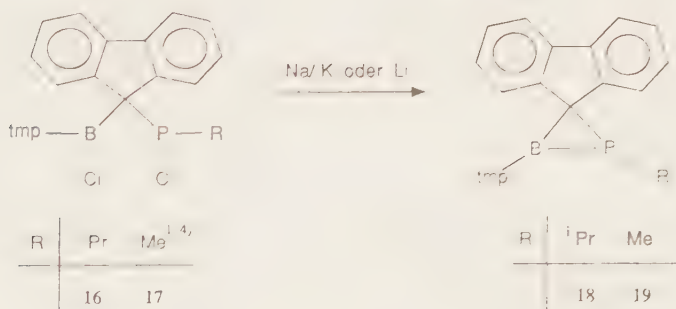


B



C

Die Enthaloxygenierung der Boryl-phosphorylfluorene 16 und 17 sollte entsprechend Gl.(11) zu den Dreiringsystemen 18 und 19 führen.



Gl. (11)

Beim Versuch der Darstellung des Phosphaborirans 19 findet man, daß der zuvor eingeführte Phosphorylrest unter diesen Reaktionsbedingungen wieder vollständig abgespalten wird^{1,4}. Der größere Isopropylrest sollte eine Spaltungsreaktion unterdrücken. Verbindung 16 wurde bei RT mit K/Na-Legierung geführt. Nach 3 d zeigte das ¹¹B NMR Spektrum eine Verschiebung von 38,2, wie sie z.T. auch P.KÖLLE^{1,20)} für seine phosphorhaltigen Borirane findet. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt mit $\delta = 104.3$ eine für

Phosphor in Dreiringen typische Verschiebung^{1,20)}. Die Verbindung **18** zersetzte sich beim Einengen der Reaktionslösung, sowie unter Lichteinfluß, so daß man beim Versuch, **18** zu isolieren, nur die Zersetzung des Produktes feststellen kann: die Lösung färbte sich schwarz, die Signale im ^1B -NMR-Spektrum waren wegen der großen Linienbreite nicht mehr zu interpretieren und im ^{31}P -Spektrum fand man dagegen eine Vielzahl von Signalen, deren Zuordnung nicht möglich war.

LITERATURHINWEISE ZU KAPITEL 1:

- 1.1. S. WEBER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 1.2. P. PAETZOLD, A. RICHTER, T. THIJSSSEN und S. WÜRTENBERG, Chem. Ber. **112**, 3811 (1975).
- 1.3. P. PAETZOLD, A. RICHTER, G. SCHMID, R. BOESE, B. SCHRADER, D. BONGEARD, U. PFEIFFER, R. GLEITER und W. SCHÄFER, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).
- 1.4. B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 1.5. M. HILDENBRAND, H. PRITZKOW, U. ZENNECK und W. SIEBERT, Angew. Chem. **96**, 371 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23**, (1984) Nr. 5.
- 1.6. A. BERNDT und H. KLUSIK, Angew. Chem. **95**, 895 (1983).
- 1.7. G. FRENKING und H.F. SCHAEFER III, Chem. Phys. Lett. **109**, 521 (1984).
- 1.8. P. BUDZELAAR, P.v.R. SCHLEYER und K. KROGH-JESPERSEN, Angew. Chem. **96**, 809 (1984).
- 1.9. P. BUDZELAAR, K. KROGH-JESPERSEN, T. CLARK und P.v.R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc. **107**, 2773 (1985).
- 1.10 F. DIRSCHL, Dissertation, Universität München 1984.
- 1.11 F. DIRSCHL, E. HANECKER, H. NÖTH und W. RATTAY, Z. Naturforsch. **41b**, 32 (1986).
- 1.12 W. RATTAY, Dissertation, Universität München 1987.
- 1.13 R. BOESE, B. KRÖCKERT und P. PAETZOLD, Chem. Ber. **120**, 1913 (1987).

- 1.14 A. BERNDT und C. PUES, Angew. Chem. **96**, 306 (1984).
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23**, 313 (1984).
- 1.15 C. HABBEN und A. MELLER, Chem. Ber. **117**, 2531 (1984).
- 1.16 H. NÖTH und S. WEBER, Z. Naturforsch. **38b**, 1460 (1983).
- 1.17 M. SCHWARTZ, Diplomarbeit, Universität München 1984.
- 1.18 H. FISCH, H. PRITZKOW und W. SIEBERT, Angew. Chem. **96**, 595 (1984).
- 1.19 W. SIEBERT, Z. Naturforsch. **40b**, 996 (1985).
- 1.20 P. KÖLLE, Dissertation, Universität München 1987.
- 1.21 W. STORCH, persönliche Mitteilung.
- 1.22 V. SCHÄFER, H. PRITZKOW und W. SIEBERT, Angew. Chem. **100**, 272 (1988).
- 1.23 Diese Umsetzung wurde zusammen mit P. Kölle durchgeführt.

- 1.24 M. BAUDLER, A. MARX und J. HAHN, Z. Naturforsch. **33b**, 355 (1978).
- 1.25 M. BAUDLER und A. MARX, Z. Anorg. Allg. Chem. **474**, 18 (1981).

2. Darstellung und Charakterisierung neuer Amino-halogen-organylborane

2.1. Einleitung

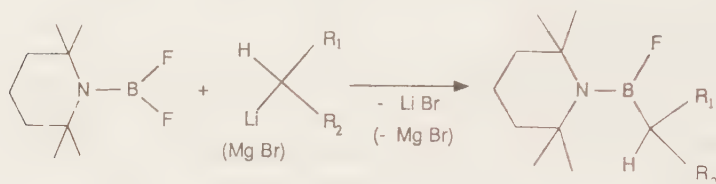
Der in der organischen und metallorganischen Chemie oft angewendete Halogen-Metall-Austausch gilt als probates Mittel, um ein Halogenid selektiv gegen eine Organylgruppe zu ersetzen. Auf diesem Weg ist eine Vielzahl von Organoborverbindungen darstellbar^{2.1)}, die ein großes synthetisches Potential darstellen^{2.2)}. Sowohl durch die gewählte Stöchiometrie, als auch durch die Reaktionsführung können eine oder zwei Halogenfunktionen ausgetauscht werden. Gegenüber den Komproportionierungs-, den Haloborierungs- oder den Hydroborierungsreaktionen besitzen sie den Vorteil, nicht auf bestimmte Verbindungsklassen beschränkt, sondern universeller anwendbar zu sein.

2.2. Synthese neuer Halogen-organyl-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borane

2.2.1. Umsetzungen mit acyclischen Organylverbindungen

Kocht man eine Suspension von Lithiumpulver in Diethylether unter Rückfluß und tropft eine Lösung von Chlor-bis(trimethylsilyl)methan^{2.3)} in Ether zu, so erhält man eine Lösung der entsprechenden Organo-lithium-verbindung. Analog dazu erhält man durch Reaktion von oberflächenaktiviertem Magnesium mit 3-Brom-2,2,4,4-tetramethylpentan in Ether die etherische Lösung der entsprechenden Grignardverbindung, die ebenfalls zu Alkylierungszwecken verwendet wird. Durch Umsetzung dieser Lösungen mit Difluor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran konnte man entsprechend Gl.(12) die Amino-halogen-organylborane 21 und 22

isolieren. Die bereits bekannten Verbindungen $23^{2,4)}$ und $24^{2,4)}$ werden zu Vergleichszwecken herangezogen.



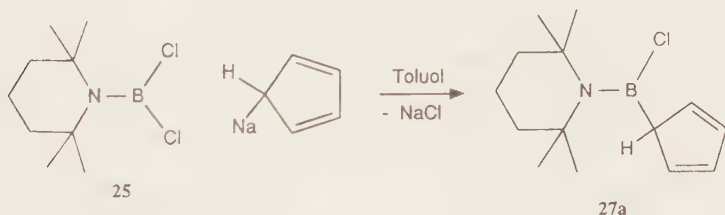
R ₁	Si Me ₃	^t Bu	H ^{2,4)}	Me ^{2,4)}
R ₂	Si Me ₃	^t Bu	Si Me ₃	Me
	21	22	23	24

Gl. (12)

In allen Fällen war nur die Fluorverbindung zugänglich. Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen konnte den Produkten die in Gl.(12) vorgeschlagene Struktur zugeordnet werden (siehe Tab. 4, 5 und 6). Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten mit den bereits bekannten Systemen $23^{2,4)}$ und $24^{2,4)}$ zeigt, daß bei gleichbleibenden Amino- und Halogenresten mit zunehmender Größe des Organylsubstituenten das Bor stärker entschirmt wird. Dieser Tieffeldshift kann damit erklärt werden, daß durch den größeren sterischen Anspruch der Kohlenstoffgruppen der tmp-Rest aus der BN-Ebene dreht, wodurch die Effektivität der BN-Rückbindung abnimmt. Da die CC-Bindung kürzer als die CSi-Bindung ist, besitzt der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ -Rest in Verbindung 21 im Vergleich zum $^t\text{Bu}_2\text{C}$ -Rest in 22 einen geringeren sterischen Einfluß und bewirkt damit eine bei höherem Feld erscheinende Bor-Resonanz.

2.2.2. Umsetzung mit Natrium-cyclopentadienid und Lithium-1.2.3.4-tetramethyl-cyclopentadienid

Betrachtet man den Fluorenylrest in **26** als Derivat des Cyclopentadiens, so liegt nahe, auch den Grundkörper selbst, das unsubstituierte Cyclopentadien als Organylrest einzusetzen. Ausgehend von tmpBCl_2 , **25**, und Natrium-cyclopentadienid (Nacp) läßt sich nach Gl.(13) eine Verbindung mit einer borchemischen Verschiebung von $\delta = 38.8$ ($h1/2 = 160$ Hz) isolieren, welcher die Struktur **27a** zugeschrieben wird.

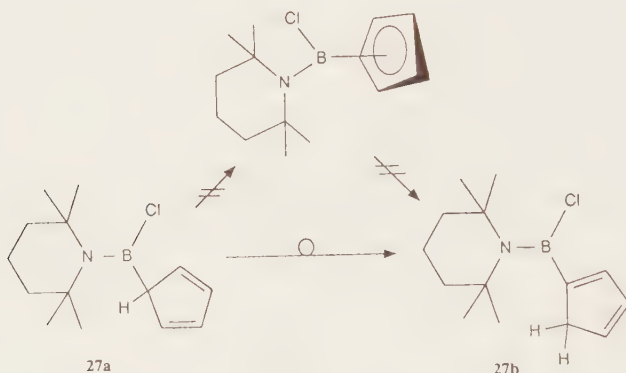


Gl. (13)

In seinem ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den Signalen des tmp-Restes 2 weitere Gruppen von Signalen im Verhältnis 2:3, die den Cyclopentadienylprotonen zuzuschreiben sind. Die bei tieferem Feld liegenden Signale entsprechen den 3 vinyllischen Protonen, das Dublett, welches durch Kopplungen mit den Vinyl-Protonen zusätzliche Feinstruktur aufweist, rührt von 2 geminalen Protonen her.

Unsubstituiertes Cyclopentadien zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum^{2,5)} 3 Signale, bei $\delta = 133.4$ und 133.0 für die doppelt gebundenen Kohlenstoffe und $\delta = 42.2$ für das C-Atom der CH_2 -Gruppe. Vergleicht man diese ^{13}C -NMR-Daten mit denen von **27a** und **26**^{2,4)}, so findet man für **27a** 4 Signale im Bereich zwi-

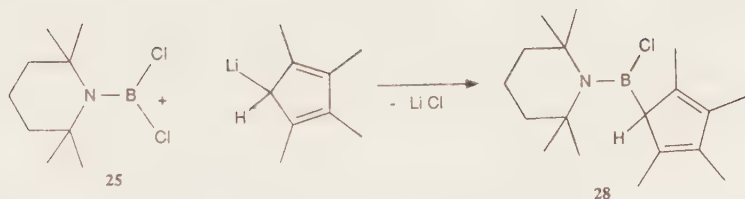
schen 134 und 144 ppm, von denen eines die für borgebundene Kohlenstoffe charakteristische Verbreiterung aufweist^{2,2)}. Die Summe der gefundenen Daten läßt somit die Schlußfolgerung zu, daß nach Gl.(14) eine Umlagerung zu **27b** stattgefunden hatte. Die Umlagerung der Cyclopentadienylgruppe findet auch PA-ETZOLD^{2,6)} bei der Umsetzung von Chlor-dimethylboran mit Nacp.



Gl. (14)

Da die Umsetzung langsam verläuft und man in ihrem Verlauf nur Borsignale zwischen 26 und 39 ppm findet, kann das Auftreten einer in Gl.(14) aufgezeigten η_5 -cp-Zwischenstufe ausgeschlossen werden, zumal für derartige Strukturen in der Literatur^{2,7)} ^{11}B -chemische Verschiebungen zwischen -40 und -50 ppm zu erwarten sind.

Um diese Isomerisierung des Organylrestes zu vermeiden, wurde das durch Metallierung mit n-BuLi erhaltene 1.2.3.4-Tetramethylcyclopentadienid ($\text{Me}_4\text{cp-Li}$) mit tmpBCl_2 umgesetzt.



Gl. (15)

Die Umsetzung nach (15) verläuft noch sehr viel langsamer als jene nach Gl. (14), so daß man selbst nach mehrwöchigem Kochen unter Rückfluß die spektroskopische Ausbeute nur auf 40% steigern konnte. Eine Trennung von **28**, tmpBCl_2 und einem weiteren, nicht identifizierbaren Nebenprodukt war nur teilweise möglich, so daß selbst im "gereinigten" Produkt **28** immerhin noch 35 % tmpBCl_2 ($\delta^{11}\text{B} = 33.5$) und 5 % des zweiten Nebenprodukts ($\delta^{11}\text{B} = 26.5$) vorlagen. Erstaunlicherweise zeigte **28** eine Borverschiebung von $\delta = 46.9$, obwohl der sterische Anspruch der Me_4cp -Einheit im Vergleich zum Fluoren nicht größer ist. Im Gegensatz zum Fluorenylrest liegt hier ein elektronenreiches Cyclopentadienyl-System mit 4 induktiv elektronenliefernden Methylresten vor. Die Methylgruppen der Me_4cp -Gruppe behindern die tmp-Methylgruppen wodurch sich für die Borverschiebung von **28** ein Tieffeldshift gegenüber **26** ergibt. Aufgrund der z.T. unbekannten Verunreinigungen wurde auf die Messung eines ^{13}C -NMR-Spektrums verzichtet (weitere Daten siehe Tab. 4 und 5).

Tabelle 4:

^{11}B -chemische Verschiebungen der Verbindungen **21** bis **24** und **26** bis **28** in CDCl_3 . (Halbhöhenbreiten und Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^{19}\text{F}^{11}\text{B})$ in Hz)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$h1/2$	$^1\text{J}(^{19}\text{F}^{11}\text{B})$
21	36.2	200	80
22	38.2	280	a)
23 ^{2.4)}	35.1	200	81
24 ^{2.4)}	35.6	200	81
26 ^{2.4)}	42.3	450	
27b	38.8	165	
28	46.9	670	b)

a) Signal zu breit

b) In Toluol gemessen

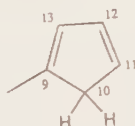
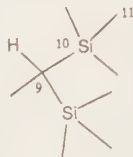
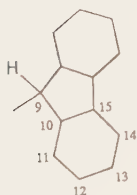
Tabelle 5:

^1H -chemische Verschiebungen der Verbindungen **21** bis **24**, **26** und **27b** in CDCl_3 . (in Klammern $^1\text{J}(^{19}\text{F}^1\text{H})$ der Dubletts in Hz)

Verb.	tmp-Rest		Organylrest	
	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	CR	CH
21	1.33 (1.0)	1.60	0.09	0.42
22	1.28	1.57	1.05	0.73
23 ^{2,4)}	1.32 (1.5)	1.62	0.06	0.38
24 ^{2,4)}	1.31 (1.5)	1.62	0.99	n.gef.
26 ^{2,4)}	1.58	1.74	7.1-7.9	4.55
27b	1.41	1.74	6.7-6.5 (2H)	3.20 d (2H)
				$^3\text{J}(\text{HH}) = 5.6 \text{ Hz}$

Tabelle 6

^{13}C -chemische Verschiebungen der Verbindungen 21 bis 24, 26 und 27b in CDCl_3 . tmp-Rest: Numerierung der Atome wie in Tabelle 1 Organylrest: Numerierung der Atome:



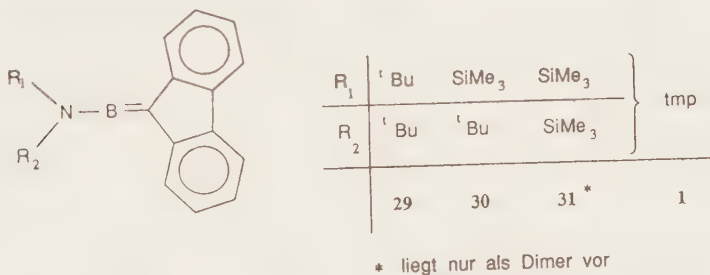
Verb.	C4	C7/8	C3/5	C2/6	C9	sonst.
21	15.0	32.9 (d)	37.4	53.0 (d)	a)	1.6 (C11)
22	15.6	32.7 (d)	37.2	52.8 (d)	a)	29.6 (C10) 12.4 (C11)
23 ^{2,4)}	15.3	32.7 (d)	37.6	53.1 (d)	a)	a) (C11)
24 ^{2,4)}	15.4	32.9 (d)	37.4	53.0 (d)	a)	a) (C10)
26 ^{2,4)}	14.3	32.7 (d)	35.6	55.9	48.5	146.6 (C10) 142.1 (C15) 124.2 (C11) 126.2 (C12) 126.4 (C13) 119.9 (C14)
27b	14.8	33.0 (d)	35.9	55.2	144 b)	44.9 (C10) 134.2 (C11) 134.8 (C12) 140.3 (C13)

a) kein ^{13}C -NMR-Signal gefunden

b) breites Signal

2.3. Variation der Aminoreste in Amino-halogen-organylboranen

Die zur Synthese von Amino-fluorenyliden-boranen verwendeten Systeme besitzen relativ sperrige Aminoreste^{2,4)}, um die kinetische Stabilität der BC-Doppelbindung zu erhöhen:



Durch die längere C-Si-Bindung ist der Raumbedarf einer Me_3Si -Gruppe wesentlich geringer, als der einer CMe_3 -Gruppe, so daß das Methyleneboransystem **31** sofort zum 1,3-Diboretan dimerisiert. Durch Abbau des sterischen Anspruchs des Aminorestes sollte geklärt werden, bis zu welcher Größe 9-Fluorenylidenboran als Monomeres nachweisbar ist bzw. isoliert werden kann. Dies erforderte die Darstellung neuer Amino-(9-fluorenyl)borane.

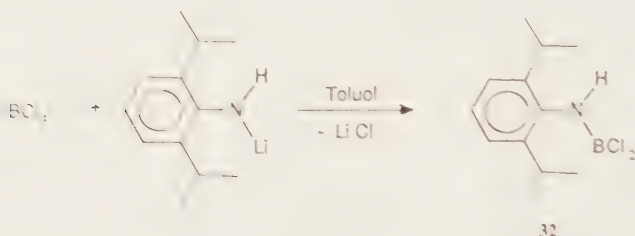
2.3.1. Synthese neuer Amino-chlor-(9-fluorenyl)borane

Zur Darstellung neuer Amino-dihalogenborane bedient man sich hauptsächlich zweier Verfahren:

- a) Komproportionierung von Tris(amino)boranen mit BHal_3 im Verhältnis 1:2.
- b) Umsetzung von Lithiumamiden mit BHal_3 im Verhältnis 1:1 und evtl. Zusatz von Hilfsbasen wie Triethylamin.

Beide Möglichkeiten sind jedoch auf bestimmte Aminoreste beschränkt: bei kleinen Alkylresten am Amin (Me, Et) bietet sich der unter a) beschriebene Darstellungsweg an, während Amino-dihalogенborane mit größeren Aminoresten ($\text{Pr}_2\text{N}^{2,5}$, $^t\text{Bu}(\text{PrN})^{2,6}$, $\text{tmp}^{2,10}$) bevorzugt über Methode b) synthetisiert werden.

So war entsprechend b) nach Gl.(16) die Darstellung von (2,5-Diisopropyl)phenylamino-dichlorboran 32 problemlos möglich:



Gl. (16)

Seine ^{11}B -chemische Verschiebung von $\delta = 32.5$ ($h\nu/2 = 140$ Hz) liegt innerhalb des Bereichs, den man für Dihalogен-diorganylamino-borane erwartet^{2, 11)}. Alle weiteren spektroskopischen Daten siehe Tab. 7 und 8.

Tabelle 7:

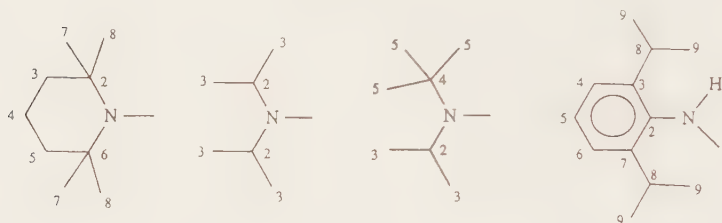
^{11}B und ^1H -chemische Verschiebungen der Dichlor-dio-
ganylamino-borane 25, sowie 32 bis 34, Halbhöhenbreiten
und Kopplungskonstanten in Hz.

(LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6)

Verb.	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$	LM
	δ	h/2		
25 ^{2, 10)}	33.6	80	1.35 ($-\text{CH}_3$); 1.53 ($-\text{CH}_2-$)	1
32	32.5	140	1.37 d; 3.77 sept $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.83$ 7.35 (arom. H); 5.91 (N-H)	1
33	31.2	50	1.22; 3.30; 1.28	2
34	30.3	55	1.24 d; 3.88 sept $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.08$	1

Tabelle 8:

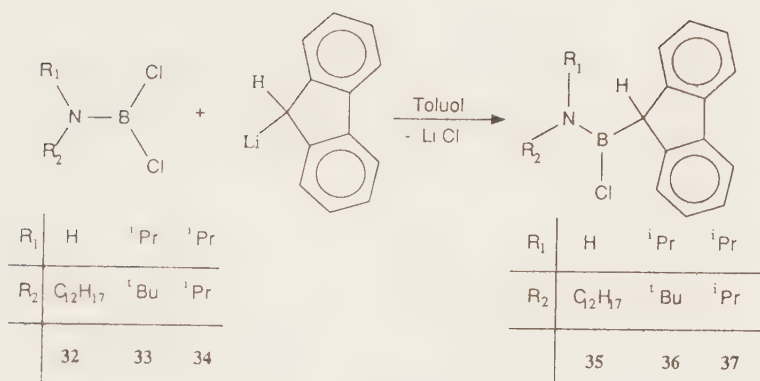
^{13}C -chemische Verschiebungen der Dichlor-diorganylamino-borane **25**, sowie **32** bis **34**. Numerierung der Atome:



Verb.	$\delta^{13}\text{C}$			
25 ^{2,10)}	56.6 (C2/6);	35.3 (C3/5);	14.4 (C4);	31.4 (C7/8).
32 ^{a)}	23.5 (C8);	28.6 (C9);	145.2 (C4/6);	133.7 (C5);
	127.8 (C3/7);	123.5 (C2);		
33	59.8 (C2);	31.0 (C3);	50.3 (C4);	25.5 (C5).
34	47.0 (C2);	23.4 (C3).		

a) Zuordnung der Signale im Aromatenbereich nicht gesichert

Analog zur Synthese des Chlor-(9-fluorenyl)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borans **26** gewinnt man neue Chlor-(diorganylamino)(9-fluorenyl)borane durch Umsetzung der Dichlor-diorganylamino-borane mit Lithiumfluoren (Gl.(17)).



Gl. (17)

Die spektroskopischen Daten weisen den Produkten **35** bis **37** eindeutig die in Gl.(17) genannte Struktur zu. Mit zunehmender Größe der Aminoreste kann man auch hier eine deutliche Verschiebung der Bor-Resonanz zu tieferem Feld verzeichnen. Der Raumbedarf der Diisopropylphenylgruppe in **35** ist demzufolge kleiner als der Raumbedarf der tert.-Butylgruppe in Verbindung **36**. Alle anderen Daten in den Tabellen 9 bis 11 bedürfen keiner Interpretation, da die einzelnen Verschiebungen im Erwartungsbereich liegen. Zwei weitere, cyclische Organylreste, deren Lithiumverbindungen durch Umsetzung mit $n-BuLi$ leicht zugänglich waren, wurden mit Diisopropylamino-dichlorboran, **34** in Toluol zu den Chlor-(diorganylamino)(organyl)boranen **38** und **39** umgesetzt.

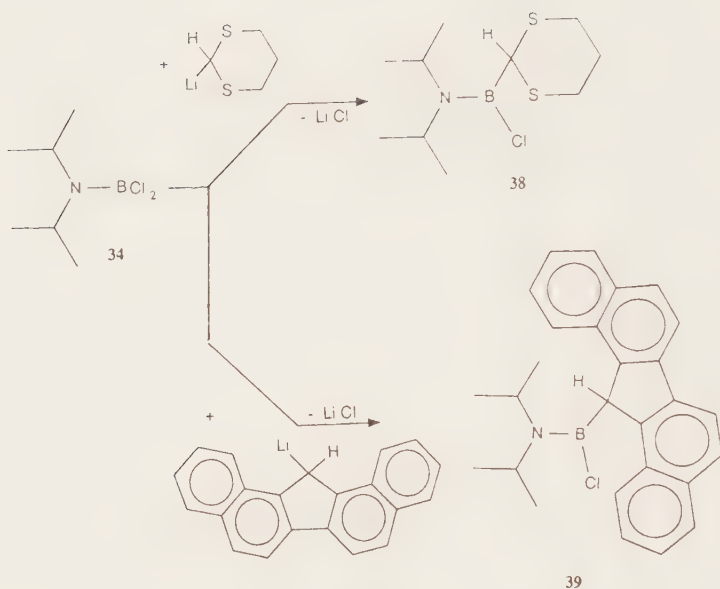


Tabelle 9:

^{11}B -chemische Verschiebungen der Amino-halogen-organylborene **26** und **35** bis **39** in CDCl_3 (Halbhöhenbreiten in Hz)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	h1/2
26 ^{2,4)}	42.3	450
36	40.0	300
37	38.0	335
35	40.2	510
38	36.4	275
39	39.9	430

Tabelle 10:

^1H -chemische Verschiebungen von Amino-halogen-organylboranen in CDCl_3

Verb.	NR_2		CR_2	BC-H
26 ^{2,4)}	1.58 ($-\text{CH}_3$);	1.74 ($-\text{CH}_2-$)	7.9-7.1	4.55
36	1.50 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.88 b ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	1.70 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);	7.88-7.25	4.57
37	1.30 d ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);	3.82 b ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);	7.85-7.24	4.32
35	1.17 d ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.83 \text{ Hz}$;	2.99 sept ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 5.22 b (N-H) ^c	8.10-7.19	4.49
38	1.41 d ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.59 \text{ Hz}$	3.37 sept ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	1.19	4.39
39	1.37 d ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$);	1.64 b ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	7.98-7.32	4.43

b breites Signal

Tabelle 11a:

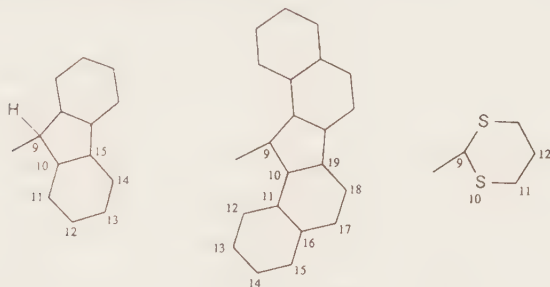
^{13}C -chemische Verschiebungen der Aminogruppen der Amino-halogen organyl-borane **26** und **35** bis **39**. (in CDCl_3 , Numerierung der Atome wie in Tabelle 8)

Verb.	$\delta^{13}\text{C}$
26 ^{2,4)}	14.3 (C4); 32.7 (C7/8); 35.6 (C3/5); 55.9 (C2/4).
36	24.2 (C2); 22.5 (C3); 31.5 (C4); 26.6 (C5).
37	23.6 (C2); 22.3 (C3).
35 ^{a)}	28.3 (C8); 23.1 (C9); 144.8 (C4/6); 134.6 (C5); 127.1 (C3/7); 123.1 (C2).
38	25.3 (C2); 19.7 (C3).
39	24.3 (C2); 20.1 (C3).

a) Zuordnung der Signale im Aromatenbereich nicht gesichert

Tabelle 11b:

^{13}C -chemische Verschiebungen der Organylgruppen der Amino-halogen-organyl-borane **26** und **35** bis **39**. (in CDCl_3) Numerierung der Atome:



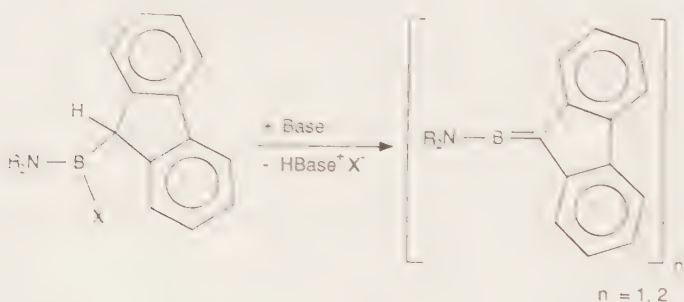
Verb.	C9	C10	C15	C11	C12	C13	C14
26 ^{2 4)}	48.5	146.6	142.1	124.2	126.2	126.4	119.9
36	48 ^{b)}	147.1	142.1	124.1	126.2	126.6	120.0
37	48.2	146.7	141.7	124.2	126.2	126.7	120.0
35	-a)	144.9	141.1	124.7	126.6	126.9	120.2
38	52.2	-	-	47.8	22.4	-	-
39 ^{c)}	50.3 ^{b)}	143.2	120.3	144.0	124.1	124.5	125.6
		C16	C17	C18	C19		
		143.1	119.5	119.3	142.3		

- a) die ^{13}C -Verschiebung konnte nicht gefunden werden
- b) breites Signal
- c) Zuordnungen von C10 bis C19 nicht gesichert

Die Kernresonanzspektren von **38** und **39** entsprechen den in Gl.(18) beschriebenen Strukturen. Die Einführung des Dibenzosylfluorenylrestes als Organylgruppe wurde untersucht, um ein Modell für das 1,8-Dimethylfluorenyl-Derivat zu erhalten. Dibenzosylfluoren ist synthetisch wesentlich leichter und in besseren Ausbeuten zugänglich, als 1,8-Dimethylfluoren.

2.4. Versuche zur HX-Eliminierung

Seit 1986 kennt man die drei monomeren Methylenborane **1**, **29** und **30**, sowie das dimer vorliegende **31**^{2,4)}. Alle diese Systeme wurden aus Amino-halogen-organylboranen durch baseninduzierte Abspaltung von HX dargestellt (Gl.(19)).



Gl. (19)

Die in Kapitel 2.2 und 2.3 vorgestellten Systeme besitzen die gleichen Strukturmerkmale, wie die von BERGLASER^{2,4)} verwendeten Verstufen und boten sich somit ebenfalls zur Dehydrohalogenierung an. Beim Versuch, aus **21** und **22** mittels $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Fluorwasserstoff abzuspalten, konnte ^{11}B -spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

Betrachtet man nun die in Tabelle 12 zusammengestellten ^1H -Resonanzen der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, so wird verständlich, warum einige Systeme unter den gewählten Bedingungen keine HX -Eliminierung zulassen.

Tabelle 12

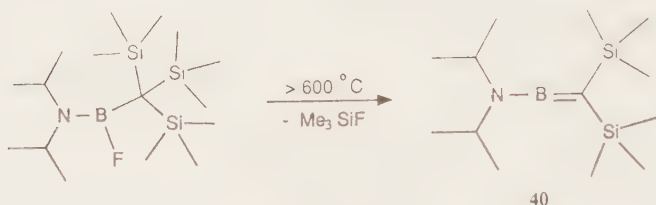
^1H Resonanzen des zum Bor α -ständigen Proton in einigen Amino-organyl-halogenboranen (in CDCl_3).

Verb.	$\delta^1\text{H}$
21	0.42
22	0.73
23 ^{2,4)}	0.38
24 ^{2,4)}	n.gef.
26 ^{2,4)}	4.55
35	4.49
36	4.57
37	4.32
38	4.39 b
39	4.43

b = breites Signal

Die Verbindungen 21 bis 23, vermutlich auch 24, zeigen im ^1H -NMR Absorptionen zwischen 0 und 1 ppm. Da sich die ^1H -chemische Verschiebung mit der am betrachteten H-Atom herrschenden Elektronendichte korrelieren läßt^{2,5)}, handelt es sich bei den in α -Stellung zum Boratom stehenden Protonen dieser Systeme um nichtazide Protonen, d.h. sie lassen sich nur durch sehr starke Basen als H^+ abtrennen. Die hierfür erforderlichen Abspaltbasen

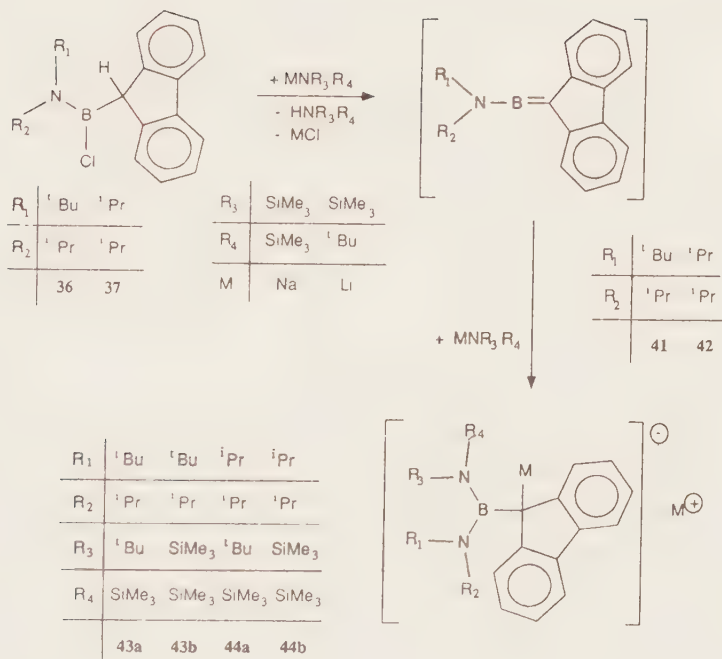
würden dann vermutlich Nebenreaktionen wie z.B. die Spaltung der BC-Bindung hervorrufen. Der einzige Weg, aus diesen Verbindungen HX zu eliminieren, besteht in der Gasphasenpyrolyse, in der bei Temperaturen um 600°C HX abgespalten wird und das Methylenboran in einer auf -196°C gekühlten Vorlage aufgefangen wird.



Gl. (20)

Auf diese Weise konnte P.PAETZOLD^{2,12)} kürzlich, wie in Gl.(20) aufgezeigt, das Methylenboran, **40**, durch Abspaltung von Trimethylfluorsilan isolieren.

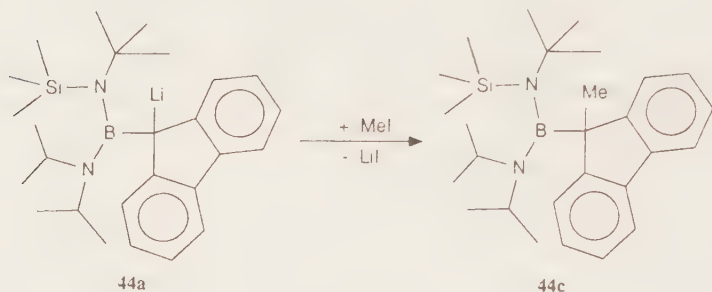
Doch zurück zu den Systemen **36** bis **39**! Hier sollte die Abspaltung des Protons durch die zugesetzte Base ohne Schwierigkeiten ablaufen, denn die δ -Werte zwischen 4.32 und 4.57 zeigen den aziden Charakter dieses H-Atoms an. Versetzt man Lösungen von **36** und **37** in Toluol mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{LiN}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$ im leichten Überschuß, so erhält man sowohl bei RT, als auch bei Reaktionstemperaturen von -35°C ziegelrot bis orangerot gefärbte feinpulverige, schwerlösliche Niederschläge. Allerdings kann man aus der Lösung bis zu 44% Edukt isolieren.



Gl. (21)

Demnach verläuft die Umsetzung nicht im Molverhältnis 1:1, sondern angenähert im Molverhältnis 1:2. Die nicht isolierbaren Methylenborane **41** und **42** sind sterisch zu wenig abgeschirmt, so daß ihr zentrales Boratom leicht nukleophil angegriffen werden kann. Die Verbindungen **41** und **42** reagieren sofort weiter unter Addition von MNR_3R_4 , das gegenüber dem ebenfalls in der Reaktionslösung vorliegenden HNR_3R_4 die größere Nukleophilie besitzt. Da die daraus resultierenden ionischen Produkte **43a**, **43b**, **44a** und **44b** nicht in Toluol löslich sind, werden sie durch das in Lösung befindliche freie Amin nicht protoniert. Der in Gl.(21) formulierte Reaktionsablauf konnte durch Derivatisierung des ionischen Pro-

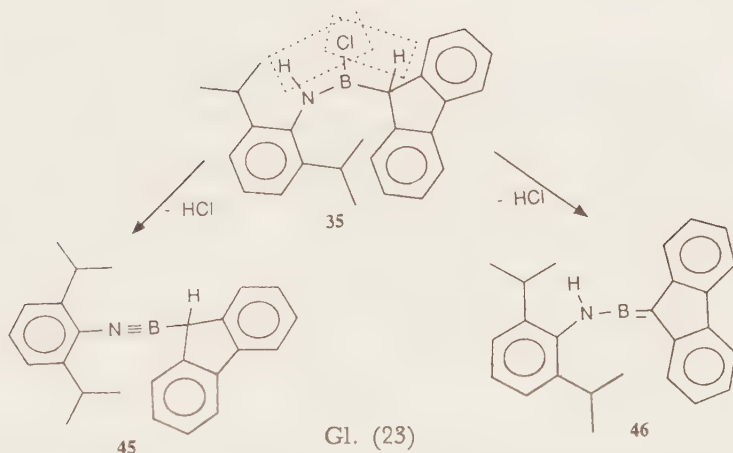
duktes nach Gl. (22) mit Methyljodid aufgeklärt werden.



Gl. (22)

Nach 4-stündigem Kochen von **44a** und MeI in Toluol erhielt man das Derivat **44c** in guter Ausbeute. $\delta^{11}\text{B}$ beträgt 40.2. Die im ^1H -NMR-Spektrum vorliegenden Signale der tert.-Butylgruppe (1.41 ppm), der SiMe_3 -Gruppe (0.34 ppm), der beiden Isopropylgruppen (1.05 ppm, d; 2.07 ppm, sept.) und der an C9 gebundenen Methylgruppe (0.75 ppm) bestätigen die in Gl.(21) vorgeschlagene Struktur für **44a**. Weiteren NMR-Daten des Derivates **44c** befinden sich im Experimentellen Teil.

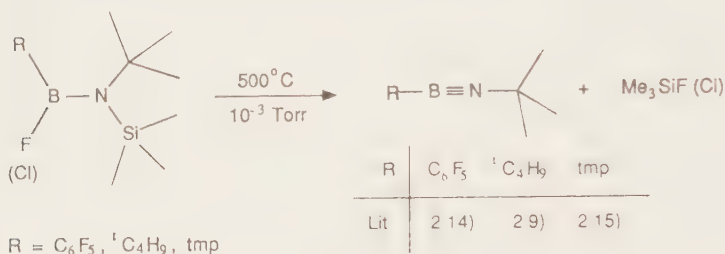
Geht man nun zu **35** über, so können zwei Möglichkeiten der HX-Abspaltung miteinander konkurrieren: sie könnte zum Amino-methylenboran **45** oder zum Imino-organyl-boran **46** führen (Gl.(23)).



Ein aus der Reaktionlösung erstelltes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen des Eduktes (ca. 40 ppm) und einem Nebenprodukt im Tris(amino)boran-Bereich^{2,11)} (26.4 ppm) ein Signal bei 11.4 ppm. Im Bereich zwischen 55 und 60 ppm, in dem man die Methylenboran-Absorption erwartet, ist dagegen keine Andeutung eines Signals erkennbar. Da auch diverse Dialkylamino(2,6-diisopropylphenylimino)borane^{2,9)2.13)} im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 11-12 ppm absorbieren, erfolgt die in Gl.(23) beschriebene Bildung des BN-Doppelbindungs-Systems **45**. Der Fluorenylrest besitzt elektronisch ähnliche Auswirkungen auf das BN-Doppelbindungssystem, wie der tmp-Rest und beeinflusst deswegen die Lage des ^{11}B -NMR Signals nur geringfügig. Vergleicht man die ^1H -chemischen Verschiebungen der beiden absplaltbaren Protonen in **35**, so zeigt das Proton am Stickstoff mit $\delta^1\text{H} = 5.22$ gegenüber dem Fluorenyl-H mit $\delta^1\text{H} = 4.49$ deutlich azidere Eigenschaften und wird damit auch bevorzugt durch Basen abgespalten.

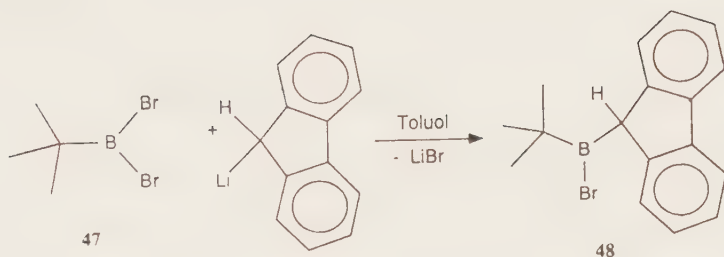
2.5. Darstellung eines Alkyl-(9 fluorenyl)halogenborans

P.KOELLE^{2.9)}, und auch P.PAETZOLD^{2.14)} beschreiben Alkyliminoborane, die auf gleichem Weg darstellbar sind, wie bekannte Aminoiminoborane^{2.10)} (Gl.(24)).



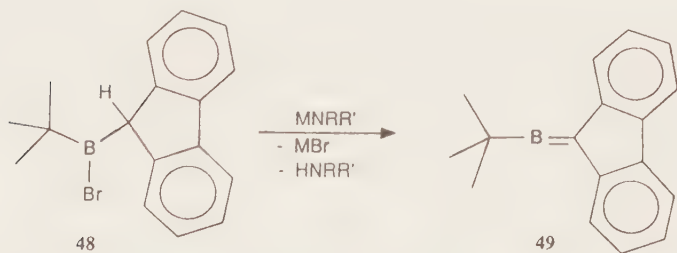
Gl. (24)

Zieht man Parallelen zwischen der Chemie der Aminoiminoborane und der Aminomethylenborane, so bietet sich bei letzteren ebenfalls ein Austausch der Amino- gegen eine Alkylgruppe an. Ein die tmp-Gruppe in 26 ersetzender Alkylrest darf nicht deprotonierbar sein, d.h. kein α -Proton aufweisen. Ferner sollte er sterisch anspruchsvoll sein und elektronisch eher Donoreigenschaften aufweisen. Das einfachste System, das diesen Anforderungen genügt, ist die tert.-Butylgruppe. Durch Umsetzung von 2-tert.-Butyl-1.3.2-dithiaborolan mit elementarem Brom erhält man tert.-Butylbordibromid^{2.15)}, 47, welches nach Gl.(25) im Molverhältnis 1:1 mit Lithiumfluoren zu Brom-tert.-butyl-(9-fluorenyl)boran, 48, reagiert.



Gl. (25)

Seine ^{11}B -chemische Verschiebung liegt mit 79.5 (530 Hz) im für Diorganyl-bromborane typischen Bereich^{2,15). Auch lassen sich die ^1H - und sie ^{13}C -NMR-Daten gut mit Struktur **48** in Einklang bringen. Das Fluorenylproton am borgebundenen Kohlenstoff läßt mit $\delta^1\text{H} = 4.75$ darauf schließen, daß eine Deprotonierung möglich ist. Nach Gl.(26) sollte daher das tert.-Butyl-(9-fluorenyliden)boran **49** darstellbar sein.}

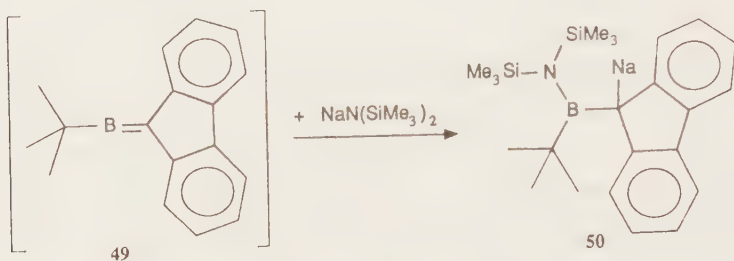


Gl. (26)

Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion (26) findet man eine Absorption bei $\delta = 50.6$, die zunächst nicht gedeutet werden konnte, denn bekannterweise hat die Bildung eines Amino-(9-fluorenyliden)borans eine Tieffeldverschiebung um 15

bis 18 ppm im Vergleich zur Vorstufe, einem Amino-(9-fluorenyl)-halogenboran, zur Folge. Man sollte daher für **49** im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Verschiebung von $\delta = 95$ bis 98 erwarten.

Zusammen mit den kernresonanzspektroskopischen Daten der in Kap 4 beschriebenen Umsetzungen liegt auch hier der Schluß nahe, daß sich das Alkyl-(9-fluorenyliden)boran **49** zwar bildet, aber sofort entsprechend Gl. (27) die Abspaltbase $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ addiert.



Gl. (27)

Trotz der Raumerfüllung der tert.-Butylgruppe wird aber die Borat-Bildung nicht unterdrückt und **49** kann nicht gefaßt werden. Eine Dimerisierung von **49** zum 1.3-Diboretan ist wenig wahrscheinlich, da die Abspaltbase im Vergleich mit dem BC-System **49** die größere Nukleophilie besitzt. Auch sollte die dimere Form der Verbindung **49** erfahrungsgemäß^{2,4)} nahezu die gleiche ^{11}B -chemische Verschiebung, wie das Monomere aufweisen. Eine genauere Untersuchung und Derivatisierung des gebildeten Produktes wurde nicht vorgenommen.

LITERATURHINWEISE ZU KAPITEL 2:

- 2.1a) T. ONAK, Organoborane Chemistry, Academic Press, London, New York, 1975.
- 2.1b) J.D. ODOM in Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 1, Kap. 5.1, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2.2 B. WRACKMEYER und R. KÖSTER in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 13/3c, Thieme, Stuttgart, 1984, S. 405 ff.
- 2.3. P.J. DAVIDSON, D.H. HARRIS und M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1976**, 2268.
- 2.4. B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 2.5. M. HESSE, H. MEIER und B. ZEEH, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. erweiterte und verbesserte Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, 1984, S. 219.
- 2.6a) H.D. JOHNSON, T.W. HARTFORD und C.W. SPANGLER, Chem. Comm., 242, (1978).
- 2.6b) H. GRUNDKE und P. PAETZOLD, Chem. Ber. **104**, 1136 (1971).
- 2.6c) H. GRUNDKE und P. PAETZOLD, Angew. Chem. **83**, 447 (1971).
- 2.7. P. JUTZI, Comments Inorg. Chem. **6**, 123 (1987).
- 2.8. W. GERRARD, H.R. HUDSON und E.F. MOONEY, J. Chem. Soc. (London), **1960**, 5168.
- 2.9. P. KÖLLE, Dissertation, Universität München, 1987.
- 2.10 S. WEBER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 2.11 H. NÖTH und B. WRACKMEYER, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol. 14 aus

der Reihe "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P. DIEHL, E. FLUCK und P. KOSFELD, Springer, Heidelberg, 1978.

- 2.12 R. BOESE, P. PAETZOLD und A. TAPPER, Chem. Ber. **120**, 1069 (1987).
- 2.13 P. KÖLLE, Diplomarbeit, Universität München, 1984.
- 2.14 P. PAETZOLD, A. RICHTER, T. THIJSSEN und S. WÜRTENBERG, Chem. Ber. **112**, 384 (1979).
- 2.15 H. NÖTH, H. PRIGGE und A.-R. ROTSCH, Chem. Ber. **119**, 1361 (1986).

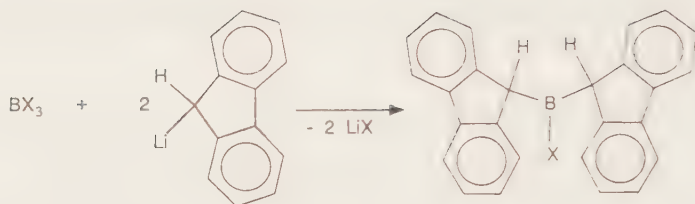
3. Versuche zur Darstellung des zweifach koordinierten Difluorenyl-borates

3.1. Versuche zur Darstellung von Bis-(fluorenyl)-halogenboranen

Eine große Anzahl von Diorganyl-halogenboranen wurde seit geraumer Zeit in vielen Arbeitsgruppen dargestellt und charakterisiert^{3.1)3.2)}. Eine gemeinsame Eigenschaft dieser Systeme besteht darin, daß entweder nur nichtazide Protonen in α -Position zum Boratom stehen, oder die Alkylreste über ein tertiäres Kohlenstoffatom am Bor gebunden sind. Auch im Falle von Diaryl-halogenboranen befindet sich in nächster Nähe zum zentralen Boratom kein reaktiver Wasserstoff. Hätte man allerdings ein Diorganyl-halogenboran mit funktionellen Protonen am borgebundenen Kohlenstoff zur Verfügung, so könnte man damit durch Halogenwasserstoff-Eliminierung neue, zweifach koordinierte Boransysteme erzeugen.

3.1.1. Umsetzungen von BX_3 mit Fluorenyllithium

Somit galt es, geeignete Diorganyl-halogenborane als Vorstufen eines R_2B -Anions darzustellen. Entsprechend Gl.(28) sollten durch Umsetzung von Bortrihalogeniden mit Fluorenyllithium Difluorenyl-halogenborane **51** zugänglich sein.



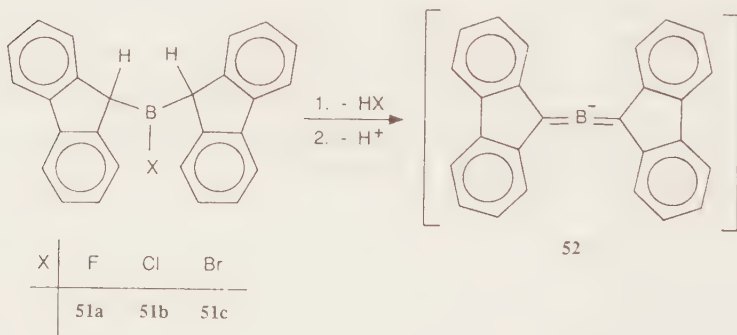
$X = F^*, Cl, Br$

* wurde als Etherat eingesetzt

X	F	Cl	Br
	51a	51b	51c

Gl. (28)

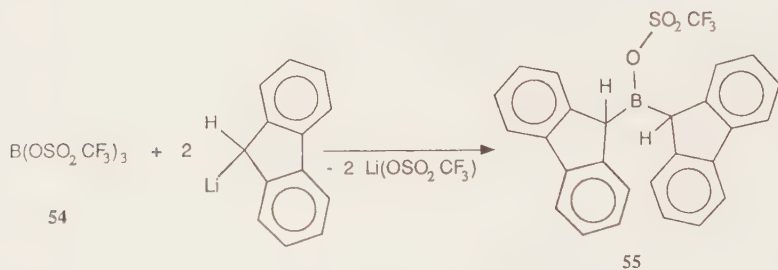
Fluorenyllithium wurde aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit und dem Vorhandensein eines zweiten Protons in 9-Position als Organylkomponente gewählt. Wie in Gl.(29) beschrieben, sollten die Verbindungen **51** durch Abspaltung von HX und anschließender Deprotonierung das Heterokumulensystem **52** liefern.



Gl. (29)

Doch bereits die Darstellung von **51** nach Gl.(28) durch Umsetzung von BX_3 mit 2 Moläquivalenten Fluorenyllithium bereitete

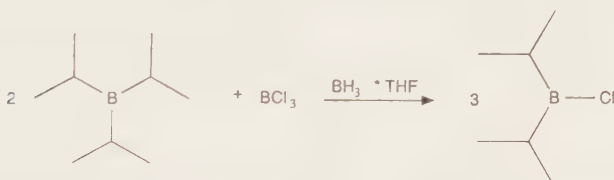
Die Trennung der bei -78°C entstandenen Produkte zeigte, daß bis zu 46 % des eingesetzten Trihalogenborans unverändert in der Reaktionsmischung vorlagen. Durch mehrmaliges Uinkristallisieren des abgetrennten Niederschlages konnte neben einer großen Menge an unsubstituiertem Fluoren auch ein braungefärbter, in Toluol, CDCl_3 THF und auch DMSO unlöslicher Feststoff isoliert werden. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit konnte er spektroskopisch nicht untersucht werden, aber nach Hydrolyse mit Methanol ließ sich Bor nachweisen. Durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Diethylether, THF, Pentan, Toluol), verschiedener Reaktionstemperaturen und Vertauschung von vorgelegtem und zugefügtem Reagens versuchte man die Reaktion in Richtung einer Zweitsubstitution entsprechend Gl. (30)a zu beeinflussen. Da aber offensichtlich immer Reaktion (30)b sehr viel schneller verläuft als (30)a, sollte durch Herabsetzen der Reaktivität der Borkomponente in Richtung einer Umsetzung nach Gl. (30)a dirigiert werden. Die Umsetzung von einem Äquivalent Tris-triflatoboran^{3,6}, **54**, mit zwei Äquivalenten Fluorenyllithium unter Lichtausschluß könnte langsamer vonstatten gehen und das der Struktur **51** entsprechende Difluorenyl-triflato-boran **55** liefern (Gl.(31)).



Gl. (31)

Erstaunlicher erfolgt aber selbst unter Rückfluß in Toluol keine Reaktion: das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nach wie vor als einziges bei $\delta^{11}\text{B} = -2.2$ ($h/2 = 700$ Hz) Verbindung **54** an.

Eine weitere Methode zur Synthese von Diorganylhalogenboranen besteht in der 2:1-Umsetzung von Triorganylboranen^{3.7)3.8)} mit Bortrihalogeniden^{3.9)} entsprechend Gl. (32).



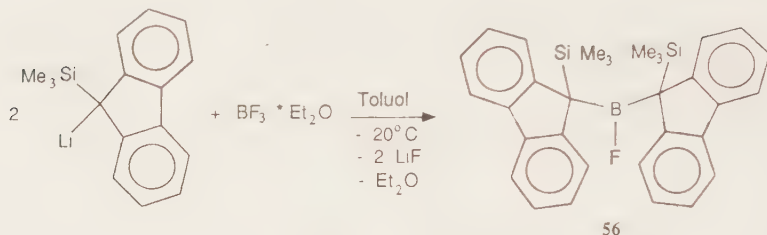
Gl. (32)

Aus den o.g. Gründen war die Darstellung des für die Synthese benötigten Trifluorenylborans nicht möglich.

3.1.2. Darstellung von Bis-(9-trimethylsilyl-fluorenyl)halogenboran

Wie sich in den oben beschriebenen Experimenten herausgestellt hatte, bot eine Variation der Borkomponente keinen Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Synthese eines Diorganyl-halogenboranes mit zwei funktionellen Protonen in α -Position zum Bor-Atom. Deshalb wurde versucht, diese α -Position soweit zu modifizieren, daß sie während der Substitutionsreaktionen nicht vorzeitig ungewollt abreagiert, aber trotzdem ihre Eigenschaften als Abgangsgruppe nicht verliert. Die in der Literatur bereits beschriebene selektive Einführung einer Trimethylsilylgruppierung an C9 des Fluorens^{3.10)} erwies sich hier als hilfreich. Die Lithiierung des 9-Trimethylsilylfluorens mit $n\text{-BuLi}$ in Toluol führte zu einer tiefrot gefärbten Suspension des Lithiumsalzes, die bei der Umsetzung mit

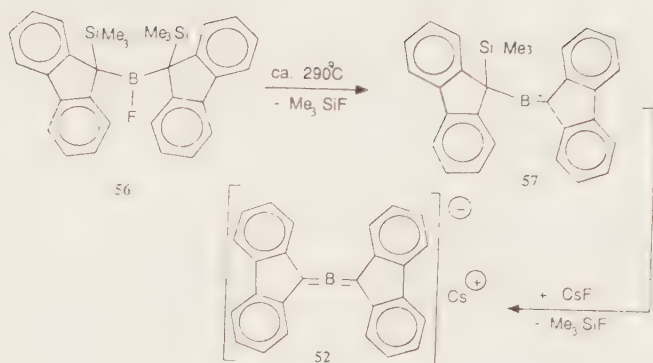
1/2 Äquivalent BF_3 -Etherat in 68% Ausbeute das Bis-(9-trimethylsilyl-fluorenyl)fluorboran **56** liefert.



Gl. (33)

Bereits beim Auftauen von -20°C auf Raumtemperatur bildet sich ein einheitliches, feinkristallines Produkt, dessen NMR-spektroskopische Daten in guter Übereinstimmung mit dem in Gl.(33) für **56** gegebenen Strukturvorschlag stehen. Die ^{11}B -chemische Verschiebung liegt bei $\delta = 52.9$ ($h1/2 = 900$ Hz); gegenüber anderen Diorganyl-fluorboranen^{3,9)3.11)} ist der Borkern durch den +I Effekt der Me_3Si -Gruppen um ca. 5 ppm besser abgeschirmt. Aufgrund der großen Halbhöhenbreite war die ^1J -Kopplung zwischen Bor und Fluor (120 – 150 Hz)^{3,9)} nicht sichtbar (weitere NMR-spektroskopische Daten: siehe Experimenteller Teil).

Durch die beiden Silylgruppen und das Fluoratom am Boratom von **56** besteht die Möglichkeit der thermischen Trimethylfluorsilan-Eliminierung, die auch schon in anderen Fällen zu Borverbindungen niederer Koordinationszahlen geführt hatte.



Gl. (34)

Nach Gl.(34) sollte über die Zwischenstufe des (9'-Trimethyl-silyl-fluorenyl)(9-fluorenyliden)borans 57 das Heteroallen-Anion 52 erfolgen. Zu diesem Zweck wurde 56 in Hexadecan vorgelegt und mehrere Stunden auf ca. 290 °C erhitzt. Entstehendes Trimethylfluorsilan sollte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle nachweisbar sein. Allerdings fand sich in dieser keine Spur einer Trimethylsilylverbindung. Offensichtlich reichte die Reaktionstemperatur von 290 °C nicht aus, um das BC-Doppelbindungssystem 57 zu erzeugen, so daß die Verbindung bei höheren Temperaturen (ca. 600 °C) nochmals einer Thermolyse unterzogen werden sollte.

Eine Variante der in Gl. (38) vorgestellten Pyrolyse besteht darin, dem Lösungsmittel von Anfang an Cäsium- oder Kaliumfluorid zuzusetzen. Das in Lösung befindliche Fluorid sollte als Nukleophil über die leeren d Orbitale des Siliziums angreifen und und so die Abspaltung des Trimethylsilylrestes^{3,12)} erleichtern. Auch in der organischen Chemie findet diese Fluorid-induzierte Entsilylierung breite Anwendung^{3,13)}.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß quasi in einer Eintopfreaktion das zweifach koordinierte Borat **52** erhalten wird und eine Isolierung des vermutlich dimer vorliegenden Systems **57** damit umgangen werden kann.

3.2. Darstellung von Amino-bis(fluorenyl)-boranen

Neben den o.g. Möglichkeiten, ausgehend von einer bereits vorhandenen Halogenfunktion einen Organylsubstituenten einzuführen, kann man, ausgehend von einem Amino-diorganylboran die Halogenfunktion einführen^{3.2),3.9)3.14)}. Zur Halogenierung dienen z.B. $BHal_3$ oder $RBHal_2$, etc. Man erhält dabei die Halogen-diorganylverbindungen in guten Ausbeuten.

Will man diese Methode zur Herstellung der Bis(fluorenyl)-halogenborane verwenden, so muß man zuerst die Dialkylamino-bis(fluorenyl)borane synthetisieren. Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Bortrihalogeniden mit Lithiumfluoren ist bei der Reaktion von Aminodihalogenboranen mit Lithiumfluoren nicht mit Monoalkylierungsprodukten zu rechnen, die spontan ihr α -Proton an das Alkylierungsmittel, in diesem Fall an Fluorenyllithium abgeben.

Tabelle 13:

^{11}B -, ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen der Borane **54** sowie **58** bis **61** in CDCl_3 . (Halbhöhenbreiten in Hz)

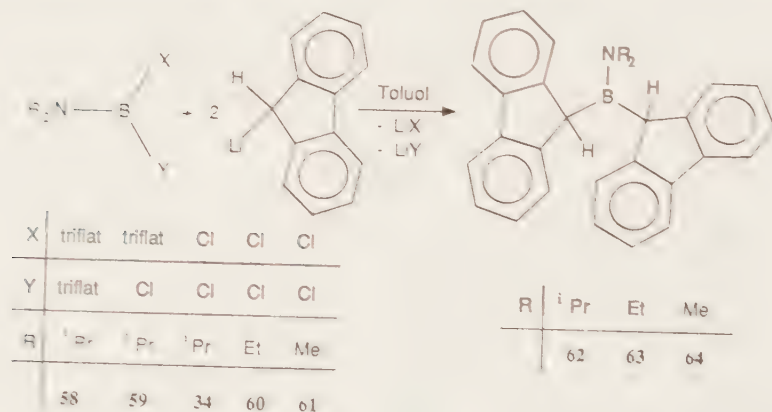
X	triflat	triflat	Cl	Cl	Cl
Y	triflat	Cl	Cl	Cl	Cl
R	^iPr	^iPr	^iPr	Et	Me
Verb.	58	59	34	60	61

Verb.	$\delta^{11}\text{B}$	h1/2	$\delta^1\text{H}$		
54	-2.2	700	-		
58	16.5	160	1.26 d;	3.68 sept	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7.08 \text{ Hz.}$
59	23.8	110	1.16 d;	3.51 sept	$^3\text{J}(\text{HH}) = 6.86 \text{ Hz.}$
			1.24 d;	3.94 sept	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7.08 \text{ Hz.}$
60	30.8	120	2.93		
61	30.4	90	3.29 q;	1.13 t	$^3\text{J}(\text{HH}) = 7.08 \text{ Hz.}$

Der Aminorest sättigt durch starke (pp) π -Rückbindung das Bor elektronisch besser ab als ein Halogen, so daß die elektronenziehende Wirkung des Borylrestes auf den C9-Kohlenstoff des Fluorens geringer werden sollte. Ein weiterer Effekt dieser (pp) π -Rückbindung liegt in der verringerten freien Drehbarkeit der Alkylaminoreste durch den partiellen Doppelbindungscharakter. Am besten läßt sich dies in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **59** erkennen: da die Drehung der BN-Bindung langsamer als die NMR-Zeitskala verläuft, sind die beiden Isopropylgruppen

am Stickstoff chemisch und magnetisch nicht mehr äquivalent (siehe Tabelle 13).

Bei der Umsetzung dieser im Vergleich zu Bortrihalogeniden reaktionsträgeren Systeme mit 2 Äquivalenten Fluorenyllithium gelang entsprechend Gl.(35) die Darstellung der Dialkylamino-bis(fluorenyl)borane 62 bis 64 ohne Schwierigkeiten



Gl. (35)

Schon bei tiefen Temperaturen (R = Me), bzw. beim Rückflüßkochen in Toluol (R = ⁱPr) erfolgte die Substitution mit Ausbeuten von 71 bis 89 %. Die spektroskopische Charakterisierung ließ keine Zweifel an den in Gl.(35) genannten Strukturen für die erhaltenen Produkte.

3.2.1. NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die ¹¹B-NMR-Signale im Bereich von $\delta = 42.6$ bis 43.8 liegen im Vergleich mit anderen Dialkylamino-diorganylboranen (siehe Tabelle 14) um bis zu 8 ppm bei höherem Feld.

Tabelle 14:

^{11}B chemische Verschiebungen einiger Dialkylamino-dialkylborane des Typs $\text{R}_2\text{NBR}'_2$

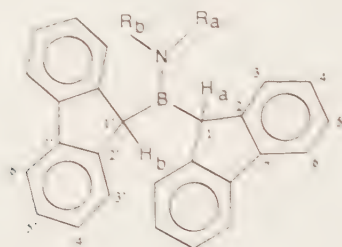
R' R_2N	C_2H_5	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	C_4H_9
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	42.6	44.6 ^{3.13}	45.7 ^{3.12}	45.6 ^{3.5}	49.9 ^{3.5}
	64				
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	43.3	44.9 ^{3.13}	45.9 ^{3.12}	46.1 ^{3.5}	50.9 ^{3.5}
	63				
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	42.7	44.0 ^{3.7}	-	45.9 ^{3.5}	50.5 ^{3.5}
	62				

Betrachtet man den Gang der δ -Werte etwas genauer, so bemerkt man, daß die am Stickstoff sitzenden Alkylreste nahezu keinen Einfluß auf die ^{11}B chemische Verschiebung zeigen. Deutlich stärker werden diese Werte jedoch durch die unterschiedlichen am zentralen Boratom sitzenden Alkylreste R' beeinflusst. Mit zunehmender Größe von R' liegen die borchemischen Verschiebungen bei tieferem Feld, wodurch dann allerdings auch die bei höherem Feld erscheinenden Verschiebungen für die Bis-(fluorenyl)-dialkylamino-borane **62** bis **64** verständlich werden. Durch sein planares Kohlenstoffgerüst besitzt der Fluorenylrest nur geringen Raumanspruch. Die Tatsache, daß er starke Hochfeldverschiebungen gegenüber den Me_2N Verbindungen bewirkt, ist auf sterische, sowie auf elektronische Einflüsse zurückzuführen, da der Fluorenylrest, im Gegensatz zum Methylrest, über ein aromatisches System verfügt und nicht mehr in der Lage ist, frei um die BC-Bindung

zu rotieren. Dies belegen die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Verbindungen 62 und 63 (siehe Abb. 1 und 2, sowie Tabellen 15, 16a und 16b).

Tabelle 15:

^{11}B - und ^1H -chemische Verschiebungen der Verbindungen 62 bis 64 in CDCl_3 . (Halbhöhenbreiten in Hz, Kopplungskonstanten in Klammern) Numerierung der Atome:



Verb	$\delta^{11}\text{B}$		$\delta^1\text{H}$			
	δ	h1/2	arom. H	$\text{H}_{a,b}$	R_a	R_b
62	42.7	570	6.80–7.91	4.86 H_a	1.73 d	0.28 d
				2.35 H_b	3.31 sept (7.08 Hz)	1.91 sept (6.83 Hz)
63	43.3	490	7.09–7.97	4.57 H_a	3.5 q	1.90 q
				2.54 H_b	1.37 t (7.08 Hz)	0.17 t (6.84 Hz)
64	42.6	420	7.20–7.80	3.87 $\text{H}_{a,b}$	1.25 s	1.25 s

Tabelle 16a:

^{13}C -chemische Verschiebungen der Aminoreste der Verbindungen **62** bis **64** in CDCl_3 . Numerierung der Atome wie in Tabelle 15

Verbindung	R_a	R_b
62	27.0 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	20.3 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
	50.7 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)	45.4 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
63	17.0 ($-\text{CH}_3$)	13.5 ($-\text{CH}_3$)
	43.9 ($-\text{CH}_2-$)	36.9 ($-\text{CH}_2-$)
64	36.9 ($-\text{CH}_3$)	36.9 ($-\text{CH}_3$)

Tabelle 16b:

^{13}C -chemische Verschiebungen der Organylreste der Verbindungen **62** bis **64** in CDCl_3 . Numerierung der Atome wie in Tabelle 15

Verb.	C1/1'	C2/2'	C7/7'	C3/3'	C4/4'	C5/5'	C6/6'
62	46.3	148.5	142.9	125.2	126.7	126.3	120.7
	41.2	147.3	141.2	124.4	126.6	125.8	119.6
63	45.3	148.9	142.4	125.2	126.7	126.3	120.4
	40.3	146.9	141.1	124.3	126.6	125.0	119.4
64	41.4	143.1	141.7	125.0	126.7	126.5	119.9

Abbildung 1:

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 62.

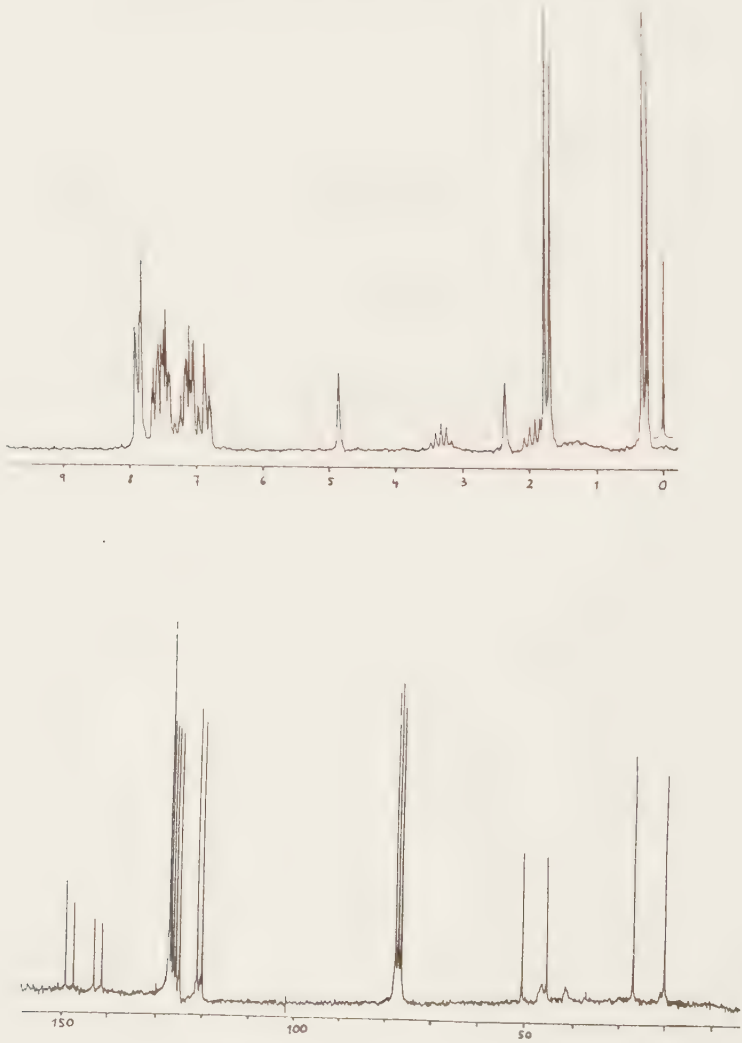


Abbildung 2:

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **63**.

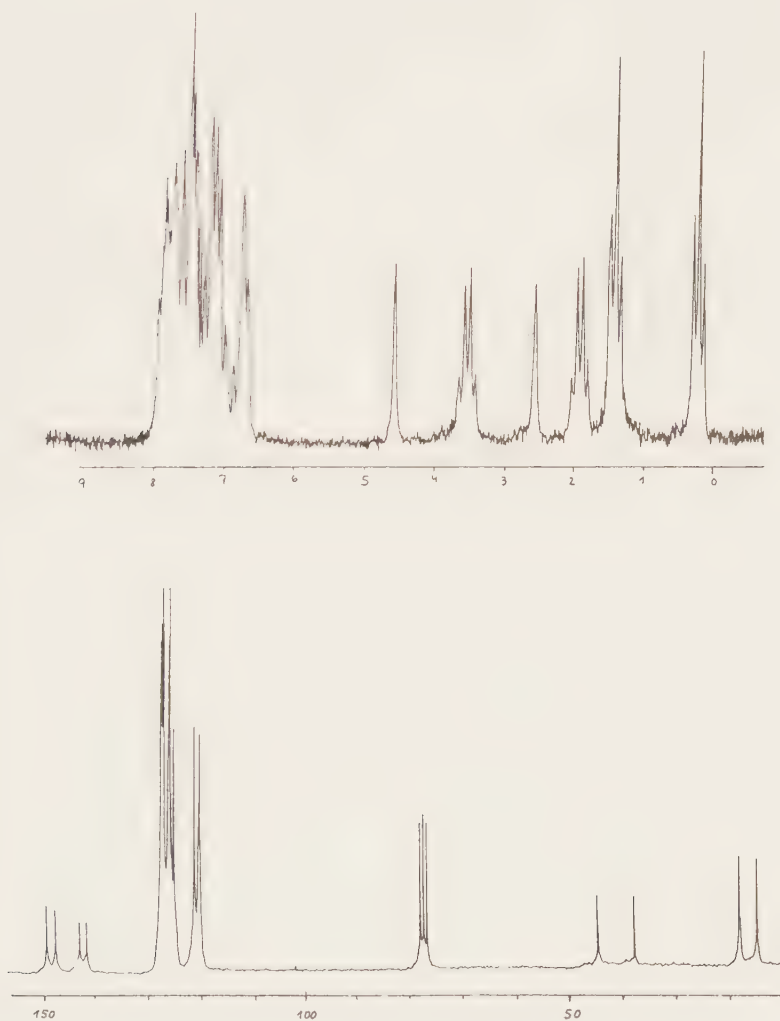
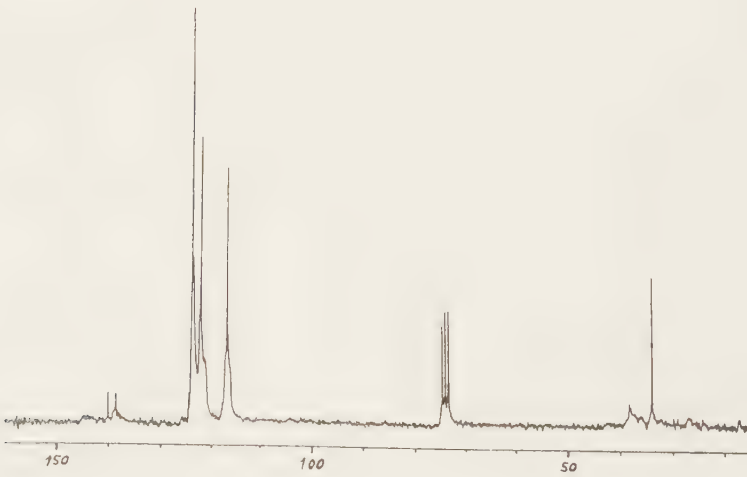
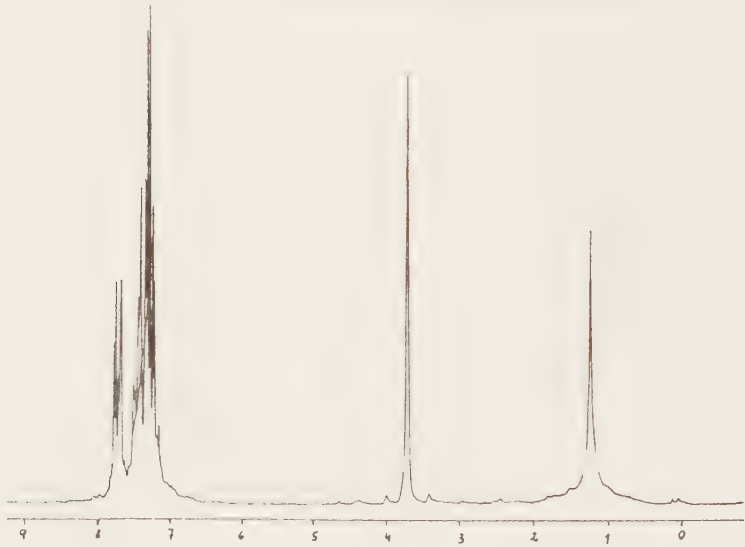


Abbildung 3:

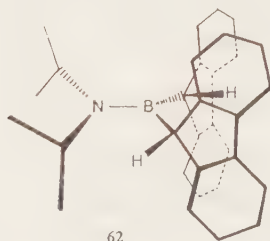
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **64**.



Die Gründe für die sowohl in den ^1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren gefundene Anisochronie sowohl der beiden Alkylreste am Stickstoff, als auch der beiden Fluorenylreste lassen sich anhand eines Modells anschaulich demonstrieren: die Ebenen der beiden Fluorenylreste stehen senkrecht auf der NBC_2 -Ebene und zwar in der Art, daß das Proton des einen borgebundenen Kohlenstoffs in Richtung des zweiten aromatischen Ringsystems weist.

Abbildung 4:

Räumliche Struktur der Dialkylamino-difluorenylborane **62**, **63** und **64**, erläutert am Beispiel der Struktur **62**.



Somit gelangt eines der Fluorenylprotonen in den Einfluß des aromatischen Ringstroms und erscheint im ^1H NMR-Spektrum bei tieferem Feld. Genauso verhält es sich mit den Protonen der R_2N -Gruppen, von denen jeweils eine Gruppe R in den Anisotropiekegel des benachbarten Fluorenylsystems ragt, wodurch dessen Protonensignale zu tieferem Feld verschoben werden. Für $\text{R} = \text{iPr}$ und Et findet keine Rotation um die BN-Bindung mehr statt, so daß auch in den ^{13}C -NMR-Spektren für **62** und **63** für beide Alkyl- und Fluorenylgruppen unterschiedliche Absorptionen resultieren.

Anders bei Verbindung **64**: hier ist der sterische Anspruch der Dimethylamino-gruppe so gering, daß freie Rotation um die BC-Bindungen erfolgen kann, da sich der CBC-Winkel im Vergleich mit den Verbindungen **62** und **63** aufweiten kann. Dementsprechend findet man sowohl für die beiden Methylgruppen am Stickstoff, als auch für die beiden Fluorenylreste nur jeweils den einfachen Datensatz.

3.2.2. IR-Spektren

Durch Kopplung der BN- mit NC-Valenzschwingungen sind die BN-Schwingungen im Infrarotspektrum generell zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dennoch lassen sich bei strukturell ähnlichen Verbindungen die Bandenlagen mit der Stärke der BN-Bindungen in **62**, **63** und **64** korrelieren.

Tabelle 17:

$^{10}\text{BN-}$ und $^{11}\text{BN-}$ Valenzschwingungen der Verbindungen **62**, **63** und **64** (Wellenzahlen in cm^{-1}).

Schwingung	62	63	64
$\nu_s^{10}\text{BN}$	1442	1443	1445
$\nu_s^{11}\text{BN}$	1455	1460	1470
$\nu_{as}^{10}\text{BN}$	1482	1499	1520
$\nu_{as}^{11}\text{BN}$	1470	1485	1508

Über die Gordysche Gleichung lassen sich Kraftkonstanten ermitteln:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Unter der Annahme, es handle sich in allen drei Fällen um ein zweiatomiges Molekül, bestehend aus NR_2^- und $\text{B}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2^-$ Punktgruppen kann man eine zuverlässige, qualitative Abschätzung der einzelnen Kraftkonstanten vornehmen^{3,15)}.

Tabelle 18:

Reduzierte Massen und daraus berechnete Kraftkonstanten für die $\nu_s^{11}\text{B}^{14}\text{N}^-$ der Verbindungen 62 bis 64

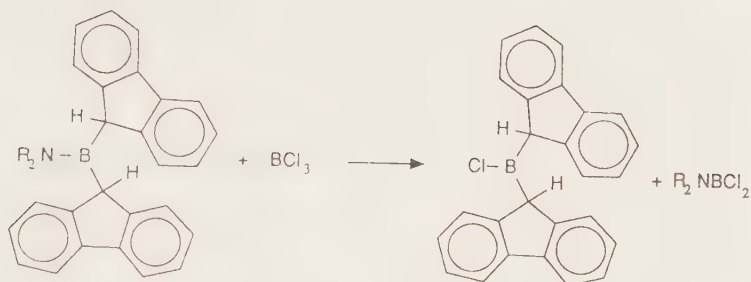
	62	63	64
$[\text{cm}^{-1}]$	1445	1450	1485
λ [m]	$6.91 \cdot 10^{-6}$	$6.86 \cdot 10^{-6}$	$6.74 \cdot 10^{-6}$
ν [Hz]	$2.073 \cdot 10^{15}$	$2.058 \cdot 10^{15}$	$2.022 \cdot 10^{15}$
M_1 [kg]	$5.67 \cdot 10^{-25}$	$5.67 \cdot 10^{-25}$	$5.67 \cdot 10^{-25}$
M_2 [kg]	$1.66 \cdot 10^{-25}$	$1.20 \cdot 10^{-25}$	$7.32 \cdot 10^{-26}$
μ [kg]	$1.28 \cdot 10^{-25}$	$9.90 \cdot 10^{-26}$	$6.48 \cdot 10^{-26}$
k [dyn]	2.17	1.65	1.04

Der Einfluß der Borkomponente ist in jedem Fall gleich groß, so daß die unterschiedlichen Kraftkonstanten nur durch die Aminoreste bestimmt werden. Die reduzierten Massen der Dialkylaminoreste nehmen von $\text{R} = \text{Isopropyl-}$ über $\text{R} = \text{Ethyl-}$ nach $\text{R} = \text{Methyl-}$ kontinuierlich ab, d.h. unter der Annahme, die Kraftkonstanten k wären in den Fällen der Verbindungen 62, 63 und 64

gleich groß, sollten die IR-Frequenzen der jeweils betrachteten Schwingung zu grösseren Wellenzahlen wandern. Da dies nicht der Fall ist, müssen die Kraftkonstanten der BN-Bindungen beim Übergang zu kleineren Dialkylaminoresten kleiner werden. Dieser Tatbestand läßt sich mit den aus den NMR-Spektren erhaltenen Informationen gut in Einklang bringen, da dort zunehmende freie Drehbarkeit der BC-Bindung mit kleiner werdendem Dialkylaminorest aufzeigen. Die bei großen Aminoresten behinderte Rotation ermöglicht eine effizientere BN-Rückbindung, d.h. auch eine stärkere BN-Bindung. Da von keinem der dargestellten Dialkylamino-difluorenylborane geeignete Einkristalle gewonnen werden konnten, ist deren Molekülstruktur nur aus spektroskopische Daten ableitbar.

3.2.3. Umsetzungen von 62, 63 und 64 mit BCl_3 und HCl

Nach der in der Literatur^{3.9)} geläufigen Methode, Dialkylhalogenborane durch Amin-Halogen-Austausch darzustellen, sollte nach Gl.(36) die Umsetzung der Dialkylamino-difluorenylborane mit BCl_3 die entsprechende Chlorverbindung 51 liefern.

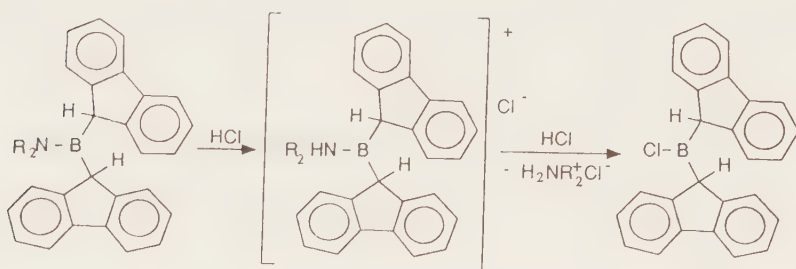


51b

R	¹ Pr	Et	Me
	62	63	64

Gl. (36)

Es wurde jedoch ¹¹B-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet. Die unveränderten Edukte konnten nahezu vollständig zurückerhalten werden. Daher wurde HCl als reaktiveres Chlorierungsmittel eingesetzt und eine Reaktion nach Gl.(37) unter Spaltung der BN-Bindung erwartet.

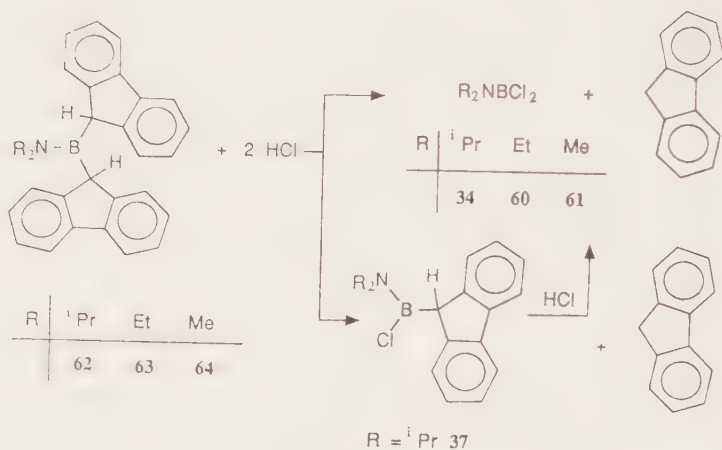


51b

R	¹ Pr	Et	Me
	62	63	64

Gl. (37)

NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösung zeigen allerdings, daß durch den Chlorwasserstoff nicht die BN-, sondern die BC-Bindungen gespalten werden.



Gl. (38)

Als Reaktionsprodukte konnten Fluoren, 34, 37, 60 und 61 isoliert bzw. NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Weitere im ^{11}B NMR-Spektrum erkennbare Produkte ließen sich weder abtrennen, noch sicher im NMR-Spektrum zuordnen.

LITERATURHINWEISE ZU KAPITEL 3:

- 3.1. H. BAUER, Diplomarbeit, Universität München, 1980.
- 3.2. R. KÖSTER und M.A. GROSSBERGER, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- 3.3. D.J. CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, A Series of Monographs - Vol. 4, Academic Press, New York (1965), S. 19.
- 3.4. W.K. McEWEN, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1124 (1936).
- 3.5. A. STREITWIESER, Jr., J.I. BRAUMAN, J.H. HAMMONS und A.H. PUDJAATMAKA, J. Am. Chem. Soc. **87**, 384 (1965).
- 3.6. G.A. OLAH und K. LAALI, J. Org. Chem. **49**, 4591 (1984).
- 3.7. H.C. BROWN, J. Am. Chem. Soc. **67**, 374 (1945).
- 3.8. H.C. BROWN und S. SUJISHI, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2793 (1948).
- 3.9. H. PRIGGE, Dissertation, Universität München, 1983.
- 3.10 H. GILMAN und R.D. GORSICH, J. Org. Chem. **23**, 550 (1958).
- 3.11 H. NÖTH und B. WRACKMEYER, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P. DIEHL, E. FLUCK und P. KOSFELD, Springer, Heidelberg, 1978.
- 3.12 C. EURINGER, Diplomarbeit, Universität München, 1985.
- 3.13 F. GRÜGER, Dissertation, Universität München, 1986.
- 3.14 N.M.D. BROWN, F. DAVIDSON und J.F. WILSON, J. Organomet. Chem. **210**, 1 (1981).

- 3.15 J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE,
"Schwingungsspektroskopie, eine Einführung", Thieme Ver-
lag, Stuttgart, 1982.

4. Darstellung borylstabilsierter Carbanionen

4.1. Einleitung

Dreifach koordinierte Borate sind seit einigen Jahren literaturbekannt. Am besten untersucht sind eine Vielzahl von Amino-dialkylboraten mit negativer Ladung am Stickstoffatom^{4.1 - 4.3}:



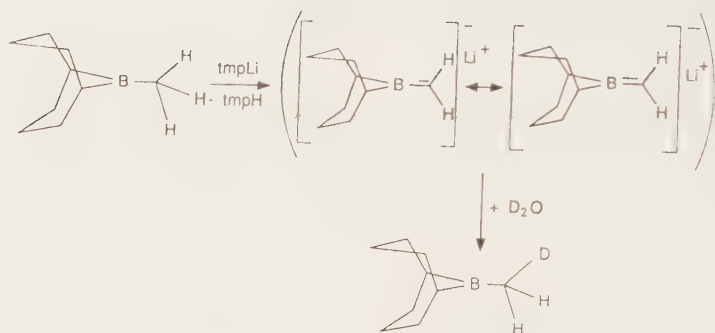
R = Me^{4.1}, Et^{4.2}, ^tBu etc.^{4.3}

R' = Me, H

Gl. (39)

Diese eignen sich zum Aufbau sowohl von symmetrischen, als auch asymmetrischen Diborylaminen.

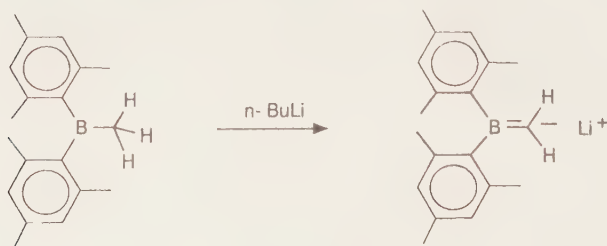
Ebenfalls bekannt sind dreifach koordinierte Borate mit negativer Ladung am Kohlenstoff: RATHKE und KOW^{4.4}) formulierten 1972 ein borylstabilsiertes Carbanion, das allerdings nicht isoliert, dessen intermediäres Auftreten aber durch Derivatisierung postuliert werden konnte.



Gl. (40)

Das Anion ist durch mesomere Grenzstrukturen zu beschreiben, die einen BC-Doppelbindungsanteil beinhalten.

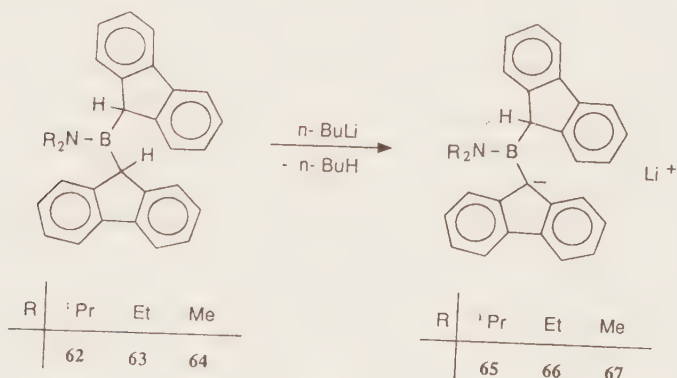
P. POWER et al.^{4,5)} isolierten ein Borat gemäß Gl.(41) durch Umsetzung von Dimesityl-methylboran mit ⁿButyllithium, das röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde.



Gl. (41)

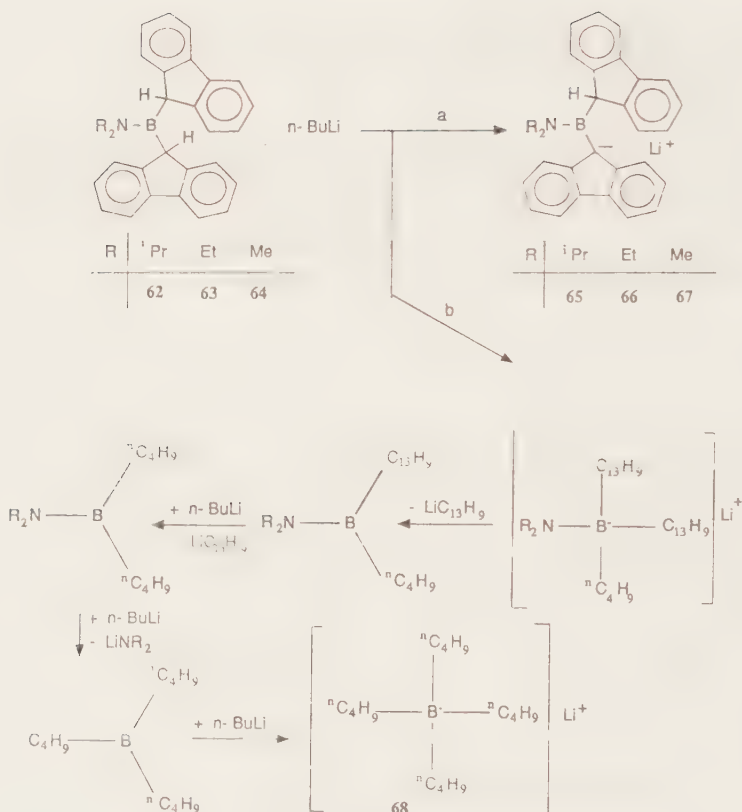
4.2. Deprotonierung von Amino-organyl-boranen mit n- und t-Butyllithium

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Dialkylamino-bis(fluorenyl)borane **62** bis **64** verfügen in α -Position zum Boratom über 2 azide Protonen. Mittels starker Basen sollte es möglich sein, eines dieser Protonen zu abstrahieren und damit zu einem borylstabilisierten Carbanion gelangen.



Gl. (42)

In Abhängigkeit von der Größe der Reste R werden bei den Umsetzungen mit n-BuLi unterschiedliche Reaktionsverläufe festgestellt. In Toluol erfolgt mit n-BuLi bei -78 °C keine Reaktion. Daher wurde für etwa 4 h unter Rückfluß erhitzt. Im Falle von R = ⁱPr, **62** konnten spektroskopisch ca. 10 % des Anions **65** ($\delta^{11}\text{B} = 52.9$) neben 80 % unumgesetztem Edukt ($\delta^{11}\text{B} = 42.7$) und ca. 10 % des nach Gl.(43)b als Nebenprodukt zu erwartenden Tetra-n-butylborats **68** ($\delta^{11}\text{B} = -17.4^{4,6}$) nachgewiesen werden.



Gl. (43)

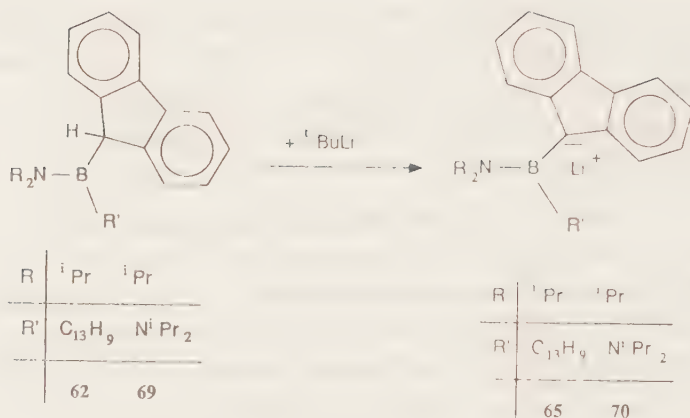
Die in Gl. (43) formulierten Zwischenstufen ließen sich bei den Umsetzungen von **62** und **63** weder spektroskopisch nachweisen, noch fassen.

Für R = Et (**63**) ergab sich kein Hinweis auf das Vorliegen des nach Gl.(43)a erwarteten Anions **66** (kein ¹¹B-Signal im Bereich von $\delta = 48-55$ ppm). Man fand, nachdem in der Kälte

keine Umsetzung stattgefunden hatte, neben dem Edukt **63** ($\delta^{11}\text{B} = 43.3$) nur Substitutionsprodukte mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von $\delta = 35.0$ und $\delta^{11}\text{B} = 29.7$. Als einziges Produkt fand man das als Endprodukt in Gl.(43)b beschriebene Tetra-*n*-butylborat **68** ($\delta^{11}\text{B} = -17.4$).

Im Falle von $\text{R} = \text{Me}$ (**64**) zeigte sich spektroskopisch ebenfalls kein Hinweis auf die Entstehung des Produktes **67**. Im Gegensatz zu den Deprotonierungsversuchen von **62** und **63** konnte die in Gl.(43)b postulierte vierfach koordinierte Zwischenstufe bei der Bildung des Tetra-*n*-butylborates identifiziert werden, nämlich bei $\delta^{11}\text{B} = -8.5$, das Addukt von *n*-BuLi an das Edukt **64**. Nach einer weiteren Reaktionszeit von 20 h bei Raumtemperatur verschwand dieses ^{11}B -Signal zugunsten des Signals bei $\delta = -17.4$.

In allen drei Fällen zeigen sowohl die Edukte, als auch die Produkte ähnliches Lösungsverhalten, so daß eine Trennung nicht gelang. Um vollständigeren Umsatz zu erreichen, verwendete man zur Deprotonierung das reaktivere tert.-Butyllithium.



Gl. (44)

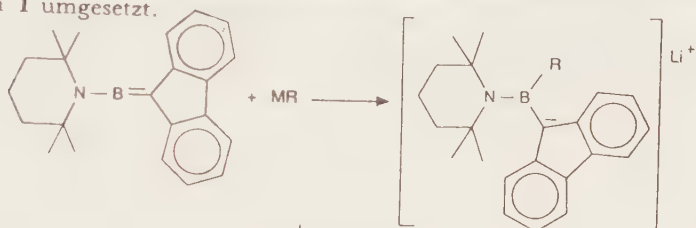
Überschüssiges ^tBuLi wird in Hexan zum Sieden erhitzt und Lösungen der Edukte 62 und 69 zugetropft. Die sich bildenden tiefroten Niederschläge werden isoliert und können sowohl ¹¹B-, als auch ¹H spektroskopisch als 65 bzw. 70 identifiziert werden (siehe Tabelle 19 und 20).

4.3. Addition ionischer Verbindungen an (9-Fluorenyliden)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1.

Prinzipiell sind zwei Wege zur Darstellung eines borylstabilisierten Carbanions denkbar:

- a) die in 4.2 durchgeführte Deprotonierung eines Organylborans in α-Position zum zentralen Boratom,
- b) die Addition eines negativ geladenen Nukleophils an das BC-Doppelbindungssystem 1.

Zur experimentellen Verifizierung des Weges b) wurden entsprechend Gl.(45) verschiedene anionische Nukleophile mit dem System **1** umgesetzt.

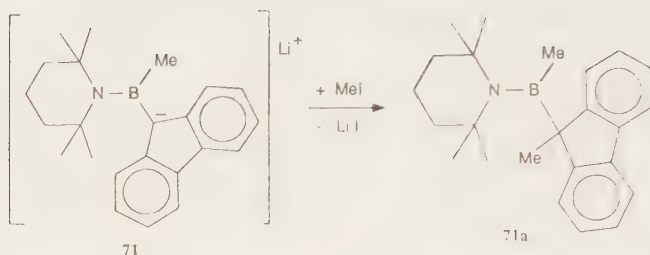


R	CH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₃ H ₉	P(C ₆ H ₅) ₂	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	O ⁱ Pr
M	Li	Li	Li	Li	Li	K	Na
	71	72	73	74	75	76	77

Gl. (45)

In Abhängigkeit der Größe des Restes R erfolgt die Reaktion in Hexan entweder schon bei Raumtemperatur, oder es muß bei sperrigeren Resten ca. 2-4 h unter Rückfluß gekocht werden. Die Produkte entstehen in guten Ausbeuten als stark gefärbte, feinpulverige Feststoffe. Beim Versuch der Sublimation zersetzten sie sich, bei Umkristallisationsversuchen, sowie bei der Züchtung von Einkristallen fielen die zunächst gelösten Verbindungen als flockige, gelartige Niederschläge an. Auch durch Zusatz von TMEDA oder 12-Krone-4 wird keine Verbesserung der Kristallisation erreicht. Im Falle von **71** war ein weiteres Phänomen zu beobachten: die als Feststoff himbeerrot gefärbte Verbindung löste sich nur geringfügig in Toluol oder THF, nach Zusatz von 12-Krone-4 löste sie sich nur unwesentlich besser, aber der nach wie vor als Bodensatz vorhandene Feststoff färbte sich zitronengelb, ein deutlicher Hinweis auf die Komplexbildung des Kations durch 12-Krone-4.

Durch Umsetzung von **71** mit Methyljodid entsteht das Methylderivat **78**, das isoliert wurde und damit die Struktur von **71** belegt (Analysendaten: siehe Experimenteller Teil).



Gl. (46)

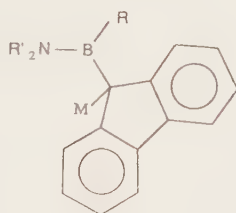
4.3.1. ^{11}B -NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren der Produkte **65** sowie **70** bis **77** zeigen deutliche Unterschiede zu den entsprechenden protonierten Spezies.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen bekannter N-lithierter Amino diorganylborene entsprechen den für die Verbindungen **65** und **70** bis **77** gefundenen Werten. R.KÖSTER et al.^{4,8)} beobachten für N-Lithio-9-borabicyclononylamin ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 48.3$, H.FUSSTETTER und H.NÖTH^{4,9)} finden für N-Lithio-nethylamino-dimethylboran eine Verschiebung bei $\delta^{11}\text{B} = 44.6$ und das Signal des von H.PRIGGE^{4,3)} dargestellten N-Lithio-amino-di-tert.-butylboran liegt bei $\delta^{11}\text{B} = 50.5$. Die jeweiligen protonierten N-H-Verbindungen absorbieren bei nahezu der gleichen ^{11}B -NMR-Frequenz, so daß man annehmen kann, daß die elektronische Umgebung am Bor durch die N-Lithiierung nicht wesentlich geändert wird.

Tabelle 19

^{11}B -chemische Verschiebungen der Produkte **65** sowie **70** bis **77** (die in Klammern angegebenen Werte resultieren nach Zusatz von 12-Krone-4) neben einigen Vergleichsverbindungen



Verb.	M	R	R' ₂ N	$\delta^{11}\text{B}$	h1/2	^{31}P	LM
71	Li	CH ₃	tmp	50.8 (49.5)	1044 (830)		Toluol/C ₆ D ₆
71	Li	n-C ₄ H ₉	tmp	51.8 (52.6)	810 (510)		Toluol/C ₆ D ₆
73	Li	C ₁₃ H ₉	tmp	51.1 (52.0)	500 (450)		Toluol/C ₆ D ₆
65	Li	C ₁₃ H ₉	NEt ₂	52.9	790		Toluol/C ₆ D ₆
62	H	C ₁₃ H ₉	NEt ₂	42.7	570		CDCl ₃
74	Li	PPh ₂	tmp	53.6	1200	-14.2	Toluol/C ₆ D ₆
75	Li	NMe ₂	tmp	38.5	695		Toluol/C ₆ D ₆
75a ^{4,7)}	H	NMe ₂	tmp	37.9	400		CDCl ₃
70	Li	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	39.4	680		Toluol/C ₆ D ₆
69	H	N ⁱ Pr ₂	N ⁱ Pr ₂	36.6	400		CDCl ₃
76	K	OMe	tmp	37.3	360		Toluol/C ₆ D ₆
76a ^{4,7)}	H	OMe	tmp	34.3	400		CDCl ₃
77	Na	O ⁱ Pr	tmp	37.9	300		Toluol/C ₆ D ₆

Anders als bei den literaturbekannten N-Lithio-Verbindungen verhält es sich bei den hier dargestellten C-lithiierten Produkten: im Vergleich zu ihren protonierten Vorstufen, sofern sie daraus hergestellt wurden, erfahren die C-lithiierten Systeme eine Verschiebung um ca. 5 bis 10 ppm zu tieferem Feld: im Übergang von **62** zu **65** ändert sich die Verschiebung von $\delta^{11}\text{B} = 42.7$ nach $\delta = 52.9$. Die hier gefundenen Ergebnisse zeigen eindeutig, daß es sich im Falle des von PAETZOLD^{4,13)} formulierten Lithiumborates

A



nicht um ein System mit partieller BC-Doppelbindung handelt, denn er findet eine ^{11}B -chemische Verschiebung von $\delta = -25$. Dies deutet eher auf eine η_5 -gebundene BEt_2 Einheit der Struktur **B** hin, für die Jutzi^{4,11)} Verschiebungen bis zu $\delta = -50$ angibt.

Die durch Addition an die BC-Doppelbindung **1** entstandenen Systeme kann man bzgl. ihrer Substituenten in mehrere Gruppen einteilen: die Amino-diorganylborate, die Diamino-organylborate, die Amino-alkoxy-organylborate und mit nur einem Vertreter die Amino-phosphinyl-organylborate.

Die Amino-diorganylborate liegen, wie die oben genannten C-lithiierten Verbindungen im gleichen Verschiebungsbereich von $\delta^{11}\text{B} = 50 - 52$. Die großen Halbhöhenbreiten der Signale, die bis zu 1044 Hz reichen, geben Hinweise darauf, daß eine sehr unsym-

metrische Umgebung am zentralen Boratom vorliegt. Dadurch, daß in den Verbindungen **65** und **73** das zentrale Boratom jeweils zwei Fluorenylreste trägt, zeigen sie eine höhere Symmetrie und damit auch die geringeren Halbhöhenbreiten (500 bis 800 Hz).

Die Addition von Lithium-diphenylphosphid lieferte einen ziegelrot gefärbten, feinpulverigen Feststoff, dessen ^{11}B -chemische Verschiebung bei $\delta = 53.6$ (1200 Hz) liegt. Diese Verschiebung läßt sich verstehen, wenn man ungeladene Amino-diorganyl-borane mit den entsprechenden Amino-organyl-phosphinoboranen^{4.10}) vergleicht. Die Substitution eines Organylrestes gegen einen Phosphorrest bewirkt für die Borverschiebung in der Regel eine Tiefeldverschiebung um ca. 2 ppm^{4.10}). Das freie Elektronenpaar des Phosphors ist, da es eher s-Charakter besitzt, nicht dazu geeignet, wie beispielsweise der Stickstoff, eine π -Rückbindung zum Bor aufzubauen und damit das Boratom stärker abzuschirmen.

Die im ^{11}B -NMR-Spektrum generell bei ca. $\delta = 37$ bis 39 liegenden Signale der Diamino-organyl- und Amino-alkoxy-organyl-borate lassen sich mit dem bisher Gesagten durchaus in Einklang bringen: Da hier nicht nur zwei, sondern jeder der drei Substituenten in der Lage ist, eine Rückbindung zum Bor einzugehen, findet man im Vergleich der ungeladenen Spezies **70a**, **75a** und **76a** zu den anionischen Produkten **70**, **75** und **76** nur eine Tiefeldverschiebung um 0.6 bis 3 ppm.

4.3.2. ^1H -NMR-Spektren

Die Signallagen der einzelnen Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum sind wenig signifikant. Jedoch läßt sich durch das Fehlen eines Signals im Bereich zwischen 4.0 und 5.0 ppm erkennen, daß am borgebundenen Kohlenstoff des Fluorenylrestes kein Proton

mehr gebunden ist. Teilweise konnte dies anhand der entsprechenden, z.T. literaturbekannten protonierten Verbindungen überprüft werden (siehe Tab. 20).

Tabelle 20

^1H -chemische Verschiebungen der Verbindungen des Typs $\text{R}'_2\text{N-B(R)C}_{13}\text{H}_8\text{M}$ (siehe Tab. 19); zum Vergleich wurden einige der entsprechenden protonierten Verbindungen angegeben.

(LM: 1 = CDCl_3 , 2 = C_6D_6)

Verb.	aromat.	$\text{R}'_2\text{N-Rest}$		R	M	LM
	Fluoren-H's	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}$	$-\text{CH}_3$			
71	7.85-6.77	1.43-1.22	1.06 s	1.56	-	2
72	7.94-7.30	1.26-1.50	0.96 s	1.38-1.59	-	2
73	8.02-7.15	1.65-1.25	1.01 s	8.02-7.15	-	2
			1.73 s	2.73 (Fluoren-H)		
69	8.15-7.04	1.97 sept ^{b)}	1.69 sept ^{b)}	8.25-7.04	-	2
		1.74 sept ^{c)}	0.37 d ^{c)}	2.38 (Fluoren-H)		
62	6.80-7.91	1.91 sept ^{a)}	0.28 d ^{a)}	6.80-7.91	4.86	1
		3.31 sept ^{b)}	1.73 d ^{b)}	2.35 (Fluoren-H)		
74	7.96-6.95	1.28	1.05 s	7.96-6.95	-	2
75	7.87-6.94	1.50	1.07 s	2.46 s	-	2
75a ^{4,7)}	7.90-7.10	1.53-1.40	1.53-1.40	2.68 s	4.30	1
70	8.21-7.20	3.0.65 sept ^{a)}	1.35 d ^{a)}	2.53 sept ^{b)}	-	2
				0.69 d ^{b)}		
69	7.93-7.28	3.72 sept ^{a)}	1.49 d ^{a)}	2.79 sept ^{b)}	4.31	1
				0.79 d ^{b)}		
76	7.30-7.15	1.47	1.05 s	2.35 s	-	2
76a ^{4,7)}	8.0-7.2	1.78	1.50 s	2.30 s	4.44	1
77	8.01-6.90	1.45	1.05 s	0.94 d	-	2
				2.0-2.5 sehr breit		

a) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.83 \text{ Hz}$; b) $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.08 \text{ Hz}$; c) $^3\text{J}(\text{HH}) = 6.85 \text{ Hz}$

Aus den Ergebnissen von Kapitel 3.2.1 weiß man, daß im Amino-bis(fluorenyl)boran **62** die beiden Protonen an den bor-gebundenen C-Atomen im ^1H -Spektrum bei unterschiedlichen Frequenzen absorbieren, nämlich bei $\delta = 2.35$ und $\delta = 4.86$. Beim Übergang zum Borat **65** sollte eines der beiden Protonensignale verschwinden. Nimmt man an, daß die Signallage in den ^1H -NMR-Spektren Hinweise auf die Azidität eines Protons gibt^{4 11)}, so sollte das bei tieferem Feld absorbierende Proton abgespalten werden. Da aber die Hochfeldverschiebung des zweiten Protons in **62** nur auf den Anisotropieeffekt des zweiten Fluorenylsystems zurückzuführen ist, kann man Unterschiede in der Azidität der beiden Protonen nicht festlegen. Vielmehr wird das räumlich leichter angreifbare Proton, dessen Signal bei tieferem Feld erscheint, abstrahiert.

Betrachtet man die Signallage des Fluorenylprotons im Borat **73**, welches ebenfalls zwei Fluorenylreste aufweist, so findet man eine Verschiebung von $\delta = 2.73$. Folglich orientiert sich der durch Addition von Fluorenyllithium neu eingeführte Fluorenylrest räumlich so, daß das Proton, wie in **65**, im Anisotropiekegel des zweiten Fluorenylsystems zu liegen kommt. Durch den hohen sterischen Anspruch der Reste werden die Methylgruppen des tmp-Restes aufgespalten ($\delta = 1.01, 1.73$).

4.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren

Die Aufnahme der ^{13}C -Spektren der Borate **69** bis **77** erwies sich als schwierig, da sie in unpolaren Solventien (Toluol, C_6D_6) schlecht löslich sind und beim Übergang zu polaren oder chlorierten Lösungsmitteln (Diethylether, THF, CCl_4 , CDCl_3 , CD_2Cl_2) sehr oft Zersetzung der zu lösenden Verbindungen erfolgt. So erhielt man nur von den wenigen, relativ gut löslichen Produkten **71**, **72**,

74 und **75** ein ^{13}C -NMR-Spektrum.

Tabelle 21a

^{13}C -chemische Verschiebungen des tmp-Restes der Verbindungen **71**, **72**, **74** und **75** in C_6D_6 . (Numerierung der Atome wie in Tabelle 1

Verb.	C4	C7/8	C3/5	C2/6	R
71	14.9	32.0	36.6	55.0	n.gef.
72	15.1	a)	a)	54.9	a)
74	17.6	32.3	38.1	50.0	a)
75	18.8	28.6	42.2	52.7	42.4
		33.9			36.6
75a^{b)}	18.3	28.5	41.8	52.3	42.0
		33.5			36.2

a) nicht zuordenbar b) wurde in CDCl_3 vermessen

Tabelle 21b

^{13}C chemische Verschiebungen des Fluorenyl-Restes der Verbindungen **71**, **72**, **74** und **75** in C_6D_6 . Numerierung der Atome wie in Tabelle 1)

Verb.	C9	C10	C15	C11-13	C14
71	49.7	149.4	142.6	a)	120.4
72	50.5	148.3	142.9	a)	120.2
74	53.0	a)	a)	a)	a)
75	47.3	151.0	142.2	a)	120.4
75a^{b)}	46.5	148.3	141.4	124.8	119.7
				125.1	
				126.2	

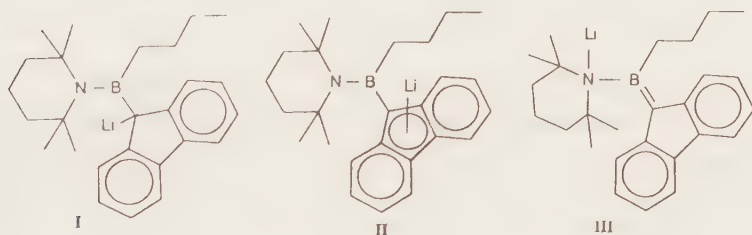
a) nicht zuordenbar b) wurde in CDCl_3 vermessen

Da die einzelnen Signale durch Überlappungen mit Lösungsmittelsignalen oder durch das Vorliegen mehrerer, chemisch und magnetisch ähnlicher Gruppen nicht sicher zuzuordnen waren, muß auf eine Diskussion dieser Verschiebungen verzichtet werden. Das einzige aussagekräftige Signal in den ^{13}C NMR Spektren war die Verschiebung des borgebundenen Kohlenstoffs. Alle Signale dieses C Atoms in den Verbindungen **71**, **72**, **74** und **75** liegen zwischen $\delta = 47.3$ und $\delta = 53.0$. Sie sind damit gegenüber den Amino-bis (fluorenyl)boranen **62** bis **64** um ca. 5 10 ppm, und gegenüber dem borgebundenen C-Atom eines Diorganyl-tmp-borans^{4,7)} um ca. 20 ppm zu tiefem Feld verschoben. Vergleicht man sie mit den δ -Werten der entsprechenden Kohlenstoffatome der von B.GLASER^{4,7)} beschriebenen monomeren BC-Doppelbindungssysteme, die zwischen $\delta = 82.3$ und $\delta = 83.2$ absorbieren, so liegen auch in

den Boraten **71** bis **75** partielle BC-Doppelbindungen vor.

4.3.4. ^7Li - und ^{14}N -NMR-Spektren.

Da lt. ^1H -NMR-Spektrum (siehe Tab. 20) kein Proton an den C9-Positionen des Fluorenylrestes sitzt, könnte das Lithium-Ion sowohl kovalent am Fluorenyl-Kohlenstoff gebunden sein, als auch oder über dem Fünfring des Fluorenylsystems liegen. Auch bestünde die Möglichkeit, daß das Lithium-Ion am freien Elektronenpaar des tmp-Stickstoffes sitzt. Die drei möglichen Strukturen, in denen die Borate vorliegen können, seien am Beispiel der n-Butylverbindung **72** erläutert:



Um die Struktur der dargestellten dreifach koordinierten Borate eindeutig beschreiben zu können, bedient man sich am besten der Röntgenstrukturanalyse. Da die zu untersuchenden Verbindungen durch unterschiedlichste Lösungsmittel, sowie durch Zusatz von TMEDA und Kronenether nicht in kristalliner Form erhalten werden konnten, mußten andere spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung angewendet werden.

Da das Lithium in allen drei Strukturvorschlägen jeweils unterschiedliche chemische Umgebungen besitzt, könnte man weitere Informationen über ein ^7Li -NMR-Spektrum erhalten. Daher wur-

den die ^7Li -NMR-Spektren der Tmp-diorganylborate **71** bis **73** in Toluol/ C_6D_6 und auch in Toluol/ C_6D_6 /12-Krone-4 gemessen.

Tabelle 22:

^7Li -chemische Verschiebungen der Verbindungen **71** bis **73** in Toluol/ C_6D_6 (mit und ohne Zusatz von 12-Krone-4). (Halbhöhenbreiten in Hz)

	δ in Toluol/ C_6D_6	δ in Toluol/ C_6D_6 /12-Krone-4
71	-1.7 (ca. 300)	+1.9 (s. breit)
72	-4.74 (33)	-1.88 (67)
73	-3.8 (s. breit)	-2.7 (s. breit)

Der Verschiebungsbereich des ^7Li -Spektrums erstreckt sich, ähnlich wie der des ^1H -Kernes, nur über ca. 15 ppm. Da jedoch keine relevanten Vergleichsdaten vorhanden sind, erwiesen sich die hier gemessenen Verschiebungen für eine Strukturauklärung nicht als genügend signifikant.

Mithilfe der $^{14/15}\text{N}$ -Kernresonanzspektroskopie kann man zwischen dreifach oder vierfach koordiniertem Stickstoff unterscheiden. Da für die Aufnahme eines ^{15}N -NMR-Spektrums relativ hohe Konzentrationen an zu messender Verbindung vorliegen müssen, konnten hier nur ^{14}N -NMR-Spektren gemessen werden^{4,12}. Vierfach koordinierter Stickstoff liefert im Allgemeinen scharfe Signale im Bereich von $\delta^{14}\text{N} = -60$ bis $\delta^{14}\text{N} = -80$ ppm, während dreifach koordinierte Stickstoffatome nur sehr breite Signale ergeben, die oft nur zu einer erhöhten Basislinie führen und damit

nicht interpretiert werden können.

Tabelle 23:

^{14}N -chemische Verschiebungen der Verbindungen **71** bis **73** in Toluol/ C_6D_6 (mit und ohne Zusatz von 12-Krone-4). (Halbhöhenbreiten in Hz)

	δ in Toluol/ C_6D_6	δ in Toluol/ C_6D_6 /12-Krone-4
71	-66.8 (28)	n.gef.
72	-67.7 (31)	n.gef.
73	-67.9 (39)	n.gef.

Die gefundenen Werte von $\delta = -66.8$ bis -67.9 und die relativ scharfen Signale zeigen, daß in unpolaren Lösungsmitteln das Lithium-Ion an den Stickstoff des tmp koordiniert ist und somit für diese Borate eine Struktur entsprechend **III** (s.o.) wahrscheinlich ist. Nach Zusatz von 12-Krone-4, das Li-Kationen gut komplexiert^{4,13}), findet man in keinem Fall ein ^{14}N -Signal, d.h. es liegt hier vermutlich dreifach koordinierter Stickstoff vor.

Die Tatsache, daß die ^{11}B -chemischen Verschiebungen durch Zusatz des Kronenethers keine signifikanten Änderungen zeigen, legt den Schluß nahe, daß sowohl in unpolaren Lösungsmitteln, als auch nach Zusatz von Kronenether die (pp) π -Rückbindung zum Bor hauptsächlich durch das anionische Fluorenylsystem erfolgt.

LITERATURHINWEISE ZU KAPITEL 4:

- 4.1. H. FUSSTETTER, H. NÖTH, Chem. Ber. **111**, 3596 (1978).
- 4.2. H. NÖTH und H. VAHRENKAMP, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).
- 4.3. H. PRIGGE, Dissertation, Universität München, 1983.
- 4.4. B. RATHKE und F. KOW, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6584 (1972).
- 4.5a R.A. BARTLETT, X. FENG, M.M. OLMSTEAD, P.P. POWER und K.J. WEESE, J. Am. Chem. Soc. **109**, 4851 (1987).
- 4.5b R.A. BARTLETT und P.P. POWER, Organometallics **5**, 1916 (1986).
- 4.6. H. NÖTH und B. WRACKMEYER, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol. 14 der Reihe "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P. DIEHL, E. FLUCK und P. KOSFELD, Springer, Heidelberg, 1978.
- 4.7. B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1986.
- 4.8. R. KÖSTER und G. SEIDEL, Liebigs Ann. Chem. 1837 (1977).
- 4.9. H. FUSSTETTER, R. KROLL und H. NÖTH, Chem. Ber. **110**, 3829 (1977).
- 4.10 P. KÖLLE, Dissertation, Universität München, 1987.
- 4.11 M. HESSE, H. MEIER und B. ZEEH, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 2. erweiterte und verbesserte Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, 1984.

- 4.12 Diese Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. D. Schlosser, Pfersee GmbH, durchgeführt.
- 4.13 P. PAETZOLD, B. BOEKE, Chem. Ber. **109**, 1011 (1976).
- 4.14 P. JUTZI, Comments Inorg. Chem. **6**, 123, (1987).

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines zur Arbeitstechnik und Analytik

Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle Versuche unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) durchgeführt. Die dabei verwendeten Schlenkapparaturen wurden jeweils vor Beginn eines Versuches im Vakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Labormethoden durch Destillation über Na, K/Na-Legierung, P_4O_{10} , $LiAlH_4$ oder CaH_2 getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

Für **kernresonanzspektroskopische Untersuchungen** standen die Geräte

VARIAN EM 360 (1H), VARIAN FT 80 (^{11}B , ^{13}C), JEOL FX 90 (1H , ^{13}C), BRUKER WP 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P), BRUKER AC 200 (^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P , 7Li)

zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (1H , ^{13}C), internes $CDCl_3$ (wurde auf TMS umgerechnet), externes BF_3 -Etherat (^{11}B), eine gesättigte wäßrige Lösung von $NaNO_3$ (^{14}N) und eine 85%ige Lösung von H_3PO_4 (^{31}P). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen bei Tieffeldverschiebung relativ zum Standard ein positives Vorzeichen.

Die Aufnahme der **Infrarotspektren** erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-325-IR-Spektrometer (Flüssigkeiten als Kapillarfilm, Feststoffe als Nujol- bzw. Hostafionsuspension).

Für **massenspektroskopische Untersuchungen** stand ein VARIAN ATLAS CH7 Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt, Festsubstanzen mit Hilfe eines

Glasrohres bzw. Tiegels direkt vor die Ionenquelle gebracht. Zur Berechnung von Isotopenmustern stand ein Rechner OLIVETTI P6060 mit einem Programm von Dr. F. Bachmann zur Verfügung.

Die **C-, H- und N-Analysen** wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Bei hochempfindlichen Substanzen traten oft große Fehler infolge ungenügender Schutzmaßnahmen bei der Einwaage auf. Die **Halogenid-Analysen** wurden mittels eines automatischen Titrators (Titrigraph) potentiometrisch durchgeführt.

Die **Schmelzpunkte** wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Ausgangsmaterialien

Handelspräparate

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) verwendet:

TMS, CDCl_3 , C_6D_6 , 1.3-Dithian, tert.-Butylamin (Aldrich); BF_3 , BF_3 -Etherat, Me_3SiCl , Dimethylamin, Lithiumamid (BASF Aktiengesellschaft); BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); Fluoren, Hexadecan, Methylidid, 12-Krone-4, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 2.6-Diisopropylanilin (Fluka); 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin, Kalium (Merck Schuchardt); Hexamethyldisilazan (Wacker); n-Butyllithium, tert.-Butyllithium (Chemetall mbH).

Nicht selbst dargestellte Verbindungen

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den genannten Spendern herzlich gedankt:

$\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$ (W.Rattay); $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (D.Loderer); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$ (P.Kölle); $^i\text{PrPCl}_2$, PhBCl_2 (G.Linti); PhBBBr_2 , $t\text{-BuBBBr}_2$ (W.Storch); Methyllithium in Ether, $(t\text{-Bu})(\text{SiMe}_3)\text{NH}$ $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ (Anor.-chem. Praktikum III); HCl -Lösung in Ether (M.Schwartz); 1.2.3.4-Tetramethylcyclopentadien (P.Jutzi).

Nach Literaturvorschrift erhaltene Verbindungen

9-Li-Fluoren^{5.1}); tmpBl_2 ^{5.2}); $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{5.3}5.4); $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{Fluoren}$ ^{5.5}); tmpBFluoren ^{5.5}); $^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$ ^{5.6}); $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}(\text{Triflat})$ ^{5.7}); $(\text{Triflat})_3\text{B}$ ^{5.8}); $(^t\text{Bu})(^i\text{Pr})\text{NLi}$ ^{5.3}); N-Li-2.6-diisopropylanilid^{5.3}); Di- α -naphthylcarbinol^{5.9}5.10); Dibenzo[a,i]fluoren^{5.9}5.11); 13-Li-dibenzo[a,i]fluoren^{5.12}); 1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentadien^{5.13}5.14); 5-Li-1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentadien^{5.15}); 5-Li-1.2.3.4-Tetramethylcyclopentadien^{5.16}5.17); $^i\text{PrPCl}_2$ ^{5.18}); Me_2NBCl_2 ^{5.19}); Bis-(trimethylsilyl)methyl-lithium^{5.20}.

1. Versuche zu Kapitel 1

1.1. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit BF_3 -Etherat zu 2.

Eine Lösung von 1.24 g (3.92 mmol) tmp $\text{B}(\text{C}_{13}\text{H}_8)$, 1 in ca. 10 ml trockenem Toluol wird auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 0.61 g (4.27 mmol, 9% Überschuß) in 10 ml Toluol zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man die Reaktionsmischung, in der sich noch unumgesetzte, ungelöste Ausgangsverbindung 1 befindet, auf RT auftauen. Die nun klare, gelbe Lösung wird im ÖV bis zur Entstehung eines orangefarbenen Öls eingengt, mit 5 ml Hexan versetzt und erst im Gefrierschrank, dann in Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Die leicht zerfließlichen Kristalle ließen sich nicht abritzen. Das resultierende gelbe Öl, das sich nicht mehr kristallisieren ließ, konnte spektroskopisch als Verbindung 2 identifiziert werden (Ausbeute: 0.94 g; 2.47 mmol; 63 %). Da sich nach weiteren 2 h das Öl dunkelrot verfärbt hatte und spektroskopisch nur die Zersetzung der Verbindung 2 in nicht identifizierte Zerfallsprodukte festgestellt werden konnte, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

$$\delta^{11}\text{B} = 38.8 \text{ (h/2} = 233 \text{ Hz); } 28.1 \text{ (h/2} = 105 \text{ Hz)}$$

weitere Daten siehe Tab 1, 2a und 2b.

1.2. Umsetzung von 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-boran, 1, mit BCl_3 zu 3.

Zu einer Lösung von 0.26 g (2.22 mmol) BCl_3 in ca. 20 ml Toluol wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 0.70 g (2.22 mmol) 1 in

25 ml Toluol langsam zugetropft (Dauer ca. 10 min.); die Reaktionslösung färbt sich hierbei tieforange. Die Lösung lässt man unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel im ÖV ab und versetzt den orangeroten, festen Rückstand mit ca. 40 ml Hexan. Der sich bildende Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält das Diborylmethan **3** als bräunlich-gelbes Pulver. Ausbeute: 0.79 g (1.83 mmol) 82 %. Schmelzpunkt: 118–123 °C.

$\delta^{11}\text{B} = 56.0$ (h/2 = 505 Hz); 41.9 (h/2 = 505 Hz)
weitere Daten siehe Tab 1, 2a und 2b.

1.3. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, **1**, mit Bortriiodid zu **5**.

1.45 g (4.6 mmol) der Verbindung **1** werden in ca. 40 ml Toluol vorgelegt, auf -20 °C gekühlt und portionsweise eine Suspension aus 1.80 g (4.6 mmol) Bortriiodid in 50 ml Toluol zugesetzt. Nach Auftauen auf RT wird die Suspension noch weitere 24 h gerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1.84 g (2.6 mmol, 57 %) eines hellgelben Pulvers, das spektroskopisch als Verbindung **5** identifiziert werden konnte. Schmelzpunktes: 136–141 °C unter Zersetzung. Auch bei RT zersetzt sich das Produkt unter Abscheidung eines braunroten Öls.

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 58.8 (600 Hz), BI_2 ; 36.3 (625 Hz), BI .

weitere Daten siehe Tab 1, 2a und 2b.

1.4. Versuch zur Darstellung von 8a durch Umsetzung von 3 mit Lithiumpulver.

2.03 g (3.5 mmol) der Verbindung 3 werden in 40 ml Toluol gelöst, mit ca 2 ml einer Suspension von Lithium-Metall in Petrolether versetzt und die orangefarbene Suspension 2 h bei 120–125 °C unter Rückfluß gekocht. Während des Kochens verfärbt sich die Reaktionsmischung rötlich-schwarz. Nach Einengen der Suspension auf ca. 10 ml wurde versucht, ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufzunehmen, was allerdings nicht gelang. Beobachtet wird nur eine geringfügig erhöhte Basislinie. Da auch in Tetrahydrofuran die Löslichkeit zu gering war, wurde der Ansatz verworfen.

1.5. Versuch zur Darstellung von Verbindung 8b durch Umsetzung von 4 mit K/Na-Legierung.

In ca. 50 ml trockenes Pentan wird 1 ml einer 18 m Lösung von metallischem Kalium in Natrium eingetragen und auf 0 °C gekühlt. Langsam tropft man eine Lösung aus 4.14 g (7,5 mmol) 4 in 30 ml Toluol zugetropft. Unter leichtem Erwärmen färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Der dabei anfallende graubraun gefärbte Niederschlag wird abgefrittet. Das Filtrat enthält ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein Bor. Der Feststoff enthält neben KBr nicht umgesetzte K/Na-Legierung. Eine Abtrennung dieser Bestandteile konnte durch schlechte Löslichkeit in Toluol und Zerset-

zung des Produktes in THF gelang nicht. Sowohl das ^{11}B - als auch das ^1H -NMR-Spektrum lassen sich nicht schlüssig interpretieren.

1.6. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit Diisopropylamino-dichlorboran.

1.28 g (4.06 mmol) 1 werden in ca. 30 ml Toluol gelöst. Unter Rühren tropft man langsam eine Lösung von 0.75 g (4.13 mmol, 2 % Überschuß) Diisopropylamino-dichlorboran in ca. 10 ml Toluol zu. Die leicht rosa gefärbte Lösung wird über Nacht gerührt. Ein anschließend aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigt Signale bei 59 ppm (1) und 30 ppm ($^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$) im Verhältnis 1:1. Da somit noch keine Umsetzung erfolgt war, kocht man die Reaktionsmischung weitere 2 d bei einer Temperatur von 125–130 °C unter Rückfluß. Das Lösungsmittel Toluol wird anschließend im ÖV abgezogen und der feste Rückstand in ca. 40 ml Hexan aufgenommen. Das Unlösliche wird abgefrittet und im ÖV 5 h getrocknet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = 59.5$) erwies sich der isolierte Feststoff als Ausgangsverbindung 1 (Ausbeute: 0.89 g, 2.82 mmol, 69 %). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel bei ca. 25 Torr abgezogen und der ölige, leicht gelbliche Rückstand ebenfalls spektroskopiert. Ein scharfes Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 30.2$ ($h/2 = 56$ Hz) ist dem zweiten Edukt, $^i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$, zuzuordnen (Ausbeute: 0.59 g, 3.24 mmol, 79 %).

1.7. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit Diethylamino-dichlor-boran

Zu einer Suspension aus 2.95 g (9.4 mmol) 1 in ca. 60 ml Toluol wird bei RT eine Lösung von 1.44 g (9.4 mmol) Et_2NBCl_2 in 20 ml Toluol zugetropft. Da keine Veränderung feststellbar ist, wird über Nacht bei RT weitergerührt. Nach dem das ^{11}B -NMR-Spektrum immer noch keine Umsetzung anzeigt, wird weitere 8 h unter Rückfluß gekocht. Da die beiden Edukte nach wie vor unverändert vorliegen ($\delta^{11}\text{B} = 59.1$ (700 Hz), 30.4 (100 Hz)), wurde das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Es fällt das in Pentan unlösliche Edukt 1 in einer Ausbeute von 2.64 g (8.4 mmol, 89 %) an. In Pentan verbleibt Et_2NBCl_2 .

1.8. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit Dimethylamino-dibromboran zu 10.

Eine Suspension von 1.29 g (4.1 mmol) 1 in 50 ml Toluol wird auf -30°C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 0.88 g (4.1 mmol) frisch destilliertem $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$ in 20 ml Toluol versetzt. Nachdem ^{11}B -NMR-spektroskopisch keine Reaktion feststellbar ist, wird auf RT aufgetaut und weitere 5 h bei RT gerührt. Wieder erfolgt keine Reaktion ($\delta^{11}\text{B} = 59$, $h/2 = 650$ Hz; 33, $h/2 = 140$ Hz). Daher wird die Reaktionsmischung weitere 3 h unter Rückfluß gekocht ($120\text{--}125^\circ\text{C}$). Dabei erfolgt lt. ^{11}B -NMR-Spektrum nur eine Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$ ($\delta^{11}\text{B} = 6.1$, $h/2 = 80$ Hz), 1 bleibt unverändert ($\delta^{11}\text{B} = 59$, $h/2 = 650$ Hz).

1.9. Umsetzung von Brom[9-(dibromboryl)fluorenyl](2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 4, mit Lithium-dimethylamid zu 10.

Zu einer Lösung von 3.83 g (6.9 mmol) **4** in 50 ml Toluol wird bei -78°C eine Suspension von 0.35 g (6.9 mmol) LiNMe_2 in 25 ml Toluol langsam zugetropft. Beim Auftauen auf RT verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt neben den Signalen des Edukts ($\delta^{11}\text{B} = 41.0, 53.3$) weitere 7 Signale im Bereich zwischen 22 und 36 ppm. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der braune ölig-kristalline Rückstand mit ca. 50 ml Hexan versetzt. Der dabei anfallende Niederschlag wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet (1.70 g, davon theoret. 0.60 g $\text{LiBr} = 6.9$ mmol). Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt der isolierte Feststoff **4** Signale ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 41.0, 53.2 (**4**); 34.8, 28.7), d.h. mindestens 3 Borverbindungen. Die Hexanphase enthält ebenfalls noch Borverbindungen mit Signalen bei $\delta^{11}\text{B} = 26.5, 22.3, 30.4, 32.1, 35.8$. Auf weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

1.10. Umsetzung von Brom[9-(dibromboryl)fluorenyl](2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 4, mit Bis(dimethylamino)bromboran zu 10.

2.14 g (3.9 mmol) **4** werden in 50 ml Toluol vorgelegt, auf -30°C gekühlt und eine Lösung von 0.69 g (3.9 mmol) frisch destilliertem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ in 15 ml Toluol zugetropft. Die hellbraune Reaktionslösung läßt man auf RT auftauen. Nach weiteren 4 h wird ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen, welches nur die Verschiebungen der Edukte zeigt ($\delta^{11}\text{B}$ (Toluol) = 53.5, 4.0 (h1/2 je 500 Hz) **4**; 27.6 (h1/2 = 120 Hz) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$). Danach wird bei

120–125 °C 6 h unter Rückfluß gekocht. Das ^{11}B -NMR--Spektrum zeigt nach wie vor keine Veränderungen.

1.11. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, **1**, mit Phenylbordichlorid zu **6**.

Zu einer Lösung aus 2.60 g (8.2 mmol) **1** in ca. 30 ml Toluol werden bei -60 °C langsam 1.41 g (8.9 mmol, 8 % Überschuß) Phenylbordichlorid in ca. 30 ml Toluol zugetropft. Während des Auftauens auf RT verändert sich die Farbe der Lösung nach tiefviolett. Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV wird der ölige, rötlich-schwarze Rückstand in Pentan aufgenommen und der dabei entstehende Niederschlag wurde abgefrittet. Nach Umkristallisieren aus Hexan/Pentan erhält man 0.38 g (0.8 mmol, 10 %) eines rot gefärbten Feststoffs, der spektroskopisch als Produkt **6** identifiziert werden konnte (Schmp.: 76–82°C unter Zersetzung). An Licht, sowie nach 1 h bei RT zersetzt sich das Produkt unter Abscheidung eines roten Öls, weshalb auf eine Elementaranalyse verzichtet wurde. Das Filtrat wird bis zur Bildung eines rötlich gefärbten, ölig-kristallinen Rückstands eingeeengt und ^{11}B -spektroskopisch untersucht, wobei man im Bereich zwischen 25 und 65 ppm nur eine stark erhöhte Basislinie vorfindet, die auf das Vorliegen von weiteren Borverbindungen hinweist. Beim Versuch der destillativen Trennung zersetzt sich das Gemisch unter Schwarzfärbung.

$$\begin{aligned}\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) &= 40.6 \text{ (tmpBCl)}, h_{1/2} = 700 \text{ Hz;} \\ &54.0 \text{ (C}_6\text{H}_5\text{BCl)}, h_{1/2} = 180 \text{ Hz.}\end{aligned}$$

weitere Daten siehe Tab. 1, 2a und 2b.

1.12. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit Phenylbordibromid zu 7.

Eine Lösung von 5.26 g (16.7 mmol) 1 in 100 ml Toluol wird auf 0 bis -10 °C gekühlt und innerhalb von 20 min. mit einer Lösung aus 4.09 g (16.5 mmol, ca. 2 % Unterschuß) Phenylbordibromid in 40 ml Toluol versetzt. Nach dem Auftauen auf RT rührt man weitere 12 h und frittet dann das überschüssige Edukt 1 ab (0.04 g, 0.1 mmol; $\delta^{11}\text{B}$ (Toluol) = 59). Vom Filtrat entfernt man im Vakuum das Lösungsmittel und nimmt den öligen braunen Rückstand in 50 ml Pentan auf. Das in Pentan unlösliche Produkt wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhält 7.57 g (13.4 mmol, 81 %) 7 als feines, bräunlich gefärbtes Pulver, das sich sowohl an Licht, als auch bei RT unter Abscheidung eines braunroten Öls zersetzt (Schmp.: 132-136 °C).

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 40.0 (tmpBBr), $h/2 = 650$ Hz;
56.5 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}$), $h/2 = 300$ Hz.

weitere Daten siehe Tab. 1, 2a und 2b.

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}$ (563.00):

gef.	C	59.74	H	5.55	N	2.49	Br	28.39
gef.	C	58.46	H	5.78	N	2.51	Br	28.93

**1.13. Umsetzung von (9-Fluorenyl)(9-phenylbromboryl)
(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)bromboran, 7, mit K/Na-Legierung
zu 1-Phenyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)spiro-
[(1.2-diboriran)-3,9'-fluoren], 9.**

In 25 ml Hexan werden 0.92 ml einer 18 M K/Na-Legierung (16.6 mmol K) vorgelegt und unter Eisbadkühlung langsam 1/4 einer Lösung aus 3.59 g (6.4 mmol) 7 in 50 ml Toluol zuge-
tropft. Nachdem auch bei leichtem Erwärmen keine Reaktion ein-
setzt, tropft man den Rest der Lösung zu und läßt über Nacht bei
RTiterrühren. Da dennoch keine Umsetzung stattgefunden
hatte ($\delta^{11}\text{B} = 40.0$, 56.5), wird die graubraune Suspension 6.5 h
unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abgefrittet, mit
Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet (1.84 g graues Pulver mit
Resten der K/Na-Legierung, spektroskopisch kein Bor nachweis-
bar). Das rote Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, mit 20 ml
Pentan versetzt und der in Pentan unlösliche gelblich gefärbte Fest-
stoff abgetrennt. Man isoliert nach weiterem Umkristallisieren aus
Pentan/Hexan insgesamt 0.56 g eines leicht gelblich gefärbten Pul-
vers mit einer ^{11}B chemischen Verschiebung von $\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) =
42.5 (+00 Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum war allerdings durch eine
Vielzahl von Signalen und unübersichtlichen Integralverhältnissen
nicht interpretierbar und ist mit der Struktur 9 nicht in Einklang
zu bringen.

**1.14. Umsetzung von (9-Fluorenyl)(9 phenylbromboryl)(2.2.6.6-
tetramethylpiperidino)bromboran, 7, mit Lithiumpulver zu 9.**

Zu einer Lösung von 2.26 g (4.0 mmol) 7 in 50 ml Toluol
fügt man bei RT 0.53 g (76.4 mmol, Überschuß!) an Lithiumpul-
ver. Die Mischung wird bei RT 4 d gerührt. Da ^{11}B -NMR-spek-

roskopisch keine Umsetzung erfolgt ($\delta^{11}\text{B} = 40.0, 56.5$), wird weitere 4 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die anfangs hellbraune Lösung tiefrotbraun verfärbt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt neben der bei der Umsetzung mit K/Na-Legierung gefundenen Verschiebung von 42.5 ppm noch weitere Signale bei 30–38 ppm und –2 bis –12 ppm (Signale sind teilweise nicht basisliniengetreunt). Nach dem Abfritten von überschüssigem Lithium verbleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein braunrotes Öl, welches auch durch Zusatz von Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Der Versuch der Destillation ($145^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$) liefert kein Destillat, sondern der Rückstand zersetzt sich unter Schwarzfärbung.

1.15. Umsetzung von (9-Fluorenyliden)(2:2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, mit Isopropyldichlorphosphan, $^i\text{PrPCl}_2$, zu Chlor-[9-(chlor-isopropylphosphinyl)-9-fluorenyl]—(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 16.

In einem 25ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter werden 0.90 g (2.94 mmol) 1 in ca. 10 ml Toluol vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Unter Rühren tropft man langsam 0.8 ml (ca. 3.5 mmol) $^i\text{PrPCl}_2$ in etwa 10 ml Toluol zu. Die Suspension läßt man langsam über Nacht auftauen. Die nun leicht bräunliche Lösung wird im Vakuum bis zum Vorliegen eines Öls eingeeengt und mit ca. 10 ml Hexan versetzt. Dabei entsteht ein leicht gelblich gefärbtes unlösliches Produkt, das abgefrittet wird, zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Nach Umkristallisation aus einem Gemisch von 30 ml Hexan und 5 ml Toluol erhielt man 0.74 g (1.61 mmol, 55 %) der Verbindung 10 als leicht gelblich

gefärbtes, feinkristallines Pulver vom Schmelzpunkt 93-96 °C.

$$\delta^{11}\text{B} = 45.0 \text{ (440 Hz),}$$

$$\delta^{31}\text{P} = 158.0$$

weitere Daten siehe Tab 3a und 3b



ber.	C	65.24	H	7.23	N	3.04	Cl	11.38
gef.	C	65.48	H	7.39	N	2.98	Cl	11.67

1.16. Umsetzung von (9-Chlor-isopropylphosphinyl)-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)chlorboran, 16, mit Na/K zu 18.

0.74 g (1.6 mmol) **16** werden in 30 ml Hexan gelöst und zu 0.3 ml (5.4 mmol, 69 % Überschuß) einer 18 M Lösung von Kalium in metallischem Natrium, die mit 50 ml Hexan überschichtet und auf 0 °C gekühlt wurden, langsam zugetropft. Es findet keine Erwärmung statt ($\delta^{11}\text{B} = 45.5$, **16**). Da lt. ^{11}B -NMR-Spektrum kein Umsatz erkennbar ist, wird die Reaktionsmischung nach Auftauen auf RT weitere 3 d bei RT gerührt, wobei sich die Lösung braunschwarz verfärbt und sich ein grauer ND bildete. Dieser wird abgefrittet, mit Pentan gewaschen und getrocknet (0.96 g). Das Pulver glimmt durch Anwesenheit von überschüssiger K/Na-Legierung an Luft. Aufgrund der Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln konnte keine ^{11}B -chemische Verschiebung festgestellt werden. Die Untersuchung des Filtrats zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 38.8$ und ein ^{31}P -Signal bei $\delta = 104.3$, die das

Vorliegen von **18** anzeigen. Beim Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. verfärbt sich die Lösung dunkelbraun. Der schwarzbraune ölige Rückstand kann durch Zusatz von Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum dieses Rückstandes zeigt eine Vielzahl von Signalen und damit die Zersetzung des Produktes an. Der Verschiebungsbereich zwischen 80 und 130 ppm war bandenfrei.

2. Versuche zu Kapitel 2

2.1. Umsetzung von Difluor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 20, mit Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium^{5.20)} zu 21.

Eine farblose Lösung aus 1.26 g (6.7 mmol) 20 in 50 ml Toluol wird auf -30 °C gekühlt und langsam mit einer nach Literaturvorschrift erhaltenen Lösung aus 1.11 g (6.7 mmol) Bis-(trimethylsilyl)methyl-lithium in 50 ml Diethylether versetzt. Beim Auftauen auf RT verfärbt sich die Lösung bräunlich-gelb. Da das Lithiumfluorid eine gelartige Masse bildet, wurde zuerst das Lösungsmittelgemisch i. Vak. fast vollständig entfernt und der verbleibende gelbbraun gefärbte Rückstand in einer 1:1-Mischung aus Toluol und Hexan aufgenommen. Die Mischung wird zur Kristallisation des Niederschlags noch weitere 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird der Niederschlag abgefrittet, mit Hexan nachgewaschen und getrocknet (0.32 g, 12.3 mmol, 184 % bezogen auf LiF). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand in Pentan aufgenommen. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Isoliert werden 0.97 g (2.9 mmol, 44 %) des Produktes 21 vom Schmelzpunkt 101–105 °C (Zersetzung).

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 36.2 (h1/2 = 200 Hz)

weitere Daten siehe Tab. 4, 5 und 6.

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{BNFSi}_2$: 329.31

ber.	C	58.36	H	11.33	N	4.25
gef.	C	57.98	H	11.18	N	4.34

2.2. Umsetzung von Difluor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 20, mit Di-tert.-butylmethylmagnesiumbromid zu 22.

Zu 1.0 g Magnesiumspänen (18.2 mmol) in ca. 60 ml trockenem Ether wird ca. 1/2 ml Ethylbromid zur Aktivierung gegeben. Unter Kühlen auf 0 °C wird eine Lösung aus 1.72 g (8.3 mmol) 2.2.4.4-Tetramethyl-3-brom-pentan in 40 ml Ether langsam zuge-
tropft. Nach Beendigung der Reaktion wird die klare Lösung vom überschüssigen Magnesium befreit und in einen Tropftrichter über-
führt. Diese Lösung mit einem geschätzten Gehalt von 2.18 g (8.3 mmol) Di-tert. butylmethylmagnesiumbromid tropft man bei -20 bis -30 °C langsam zu einer Lösung aus 1.57 g (8.3 mmol) tmpBF_2 , 20, in ca. 80 ml Hexan zu (Dauer: ca. 3 h). Während des Auftauens auf RT färbt sich die Reaktionsmischung braun. Sie wird i. Vak. bis auf 10 ml eingengt und mit 50 ml Toluol versetzt. Der anfallende, unlösliche Niederschlag wurde abgefrittet, mit Toluol gewaschen und getrocknet (2.29 g, 14.9 mmol, 179 % bezogen auf "MgBrF"). Vom Filtrat entfernt man i.Vak. das Lösungsmittel und versetzt den öligen Rückstand mit 40 ml Hexan. Der dabei ausfallende Niederschlag wird ebenfalls abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man isoliert 1.22 g 22

(4.1 mmol, 49 %) als farbloses Pulver, das bei 157 - 164 °C schmilzt.

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 38.2 (h1/2 = 280 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 4, 5 und 6.

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BNF}$: 297.31

ber.	C	72.72	H	12.54	N	4.71
gef.	C	72.58	H	12.29	N	4.78

2.3. Umsetzung von Dichlor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 25 mit Natriumcyclopentadienid zu 27b.

Eine Lösung aus 6.95 g (31.3 mmol) tmpBCl_2 , 25, in 50 ml Hexan wird auf -25 °C gekühlt und langsam eine Suspension aus 2.80 g (31.8 mmol) Natriumcyclopentadienid in 50 ml Hexan zuge tropft. Nach dem Auftauen auf RT wird die Reaktionssuspension über Nacht bei RT gerührt und anschließend das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion weitere 3 h unter Rückfluß gekocht. Das bei der Reaktion ausgefallene NaCl wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet (2.47 g, 42.3 mmol, 135 % NaCl). Vom Filtrat entfernt man i. Vak. das Lösungsmittel und sublimiert den dunkelbraunen Feststoff. Bei 73 °C/10⁻³ Torr sublimierten 3.16 g (12.6 mmol, 40 %) 27b als wachsartiger, leicht gelblich gefärbter Feststoff (Schmp.: 48-52 °C).

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 38.8 ($h/2 = 165$ Hz).

weitere Daten siehe Tab. 4, 5 und 6.

CHBNCl: 251.61

ber.	C	66.83	H	9.21	N	5.57	Cl	14.09
gef.	C	66.58	H	9.14	N	5.45	Cl	14.14

2.4. Umsetzung von Dichlor-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 25, mit 1-Lithium-2.3.4.5-tetramethylcyclopentadienid (Me_4cpLi) zu 28.

Zu einer Lösung aus 2.34 g (11.3 mmol) 25 in ca. 50 ml Toluol wird bei RT langsam eine Suspension von 1.45 g (11.3 mmol) Me_4cpLi in 50 ml Toluol zugetropft (Dauer: 3.5 h). Die Reaktionssuspension kocht man 3 h unter Rückfluß. Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt sich eine 20%-ige Umsetzung zu 28 ($\delta^{11}\text{B} = 46.9$ (28), 33.8 (25)). Nach einer weiteren Woche Kochens unter Rückfluß zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum, daß neben 24 % 28 und 62 % 25 ein weiteres Produkt bei $\delta^{11}\text{B} = 26.4$ entsteht. Der unlösliche Niederschlag, bestehend aus LiCl und nicht umgesetztem Me_4cpLi wird abgefrittet und getrocknet (0.74 g). Vom Filtrat wird i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Der braune, ölige Rückstand kann weder in der Kälte, noch durch Zusatz von Pentan zur Kristallisation gebracht werden. Der Versuch der destillativen Reinigung von 28 liefert neben 1.31 g (6.33 mmol, 56 %) des spektroskopisch als 25 identifizierten Edukts 1.83 g eines öligen, braun gefärbten Rückstandes, der sich spektroskopisch als Gemisch aus 70 % 28 und 30 % eines nicht identifizierten Nebenproduktes

erweist. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht unternommen.

Unter der Annahme, daß dieser Rückstand 1.28 g (4.2 mmol) **28** enthält, wird das stark verunreinigte Produkt in 20 ml Toluol aufgenommen, mit 0.83 g (4.5 mmol, 8 % Überschuß) trockenem $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Ein Vergleich der nach 12 h und nach 2 d aus der Reaktionsmischung aufgenommenen ^{11}B -NMR Spektren zeigt, daß die Menge an **28** nahezu konstant bleibt ($\delta^{11}\text{B} = 46.9$ (670 Hz) ca. 70 %), während sich das Nebenprodukt immer mehr unter Bildung eines weiteren Nebenproduktes bei $\delta^{11}\text{B} = 2\text{--}5$ ppm zersetzt.

2.5. Darstellung von Dichlor-(2,6-diisopropyl-phenyl)amino-boran, **32**.

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 50 ml trockenes Hexan auf -78°C gekühlt und langsam 22.5 ml (30.3 g, 258.6 mmol) BCl_3 einkondensiert. Nach Auftauen auf -10 bis -25°C wurde eine Suspension von 45.73 g (249.6 mmol) des Lithiumanilids in ca. 350 ml Hexan langsam zugetropft (Dauer: 4h). Nach Auftauen auf RT rührt man über Nacht. Das bei der Reaktion entstandene LiCl wird abgefittet, zweimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet (10.57 g, 249.3 mmol, 100 %). Die Filtrate werden vereinigt und das Lösungsmittel im ÖV abkondensiert. Den hellbraunen, zähflüssigen Rückstand destilliert man anschließend an einer 30 cm-Vigreux-Kolonne und erhält bei $79\text{--}85^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-3}\text{Torr}$ 39.92 g (154.7 mmol, 62 %) des (2,6-Diisopropyl phenyl)amino-dichlor-borans **32** als farblose Flüssigkeit.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 32.5 (h1/2 = 140 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 7, 8.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{N}$: 258.00

ber.: C 55.87 H 7.03 N 5.43

gef.: C 57.45 H 7.82 N 5.51

2.6. Darstellung von Chlor-(2,6-diisopropyl-phenyl)amino-fluorenyl-boran, **35**.

In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 18.64 g (72.3 mmol, 11 % Überschuß) (2,6-Diisopropyl-phenyl)amino-dichlorboran **32** in 200 ml Toluol vorgelegt und langsam mit einer Suspension von 10.46 g (65.3 mmol) in 150 ml Toluol versetzt (Dauer: 4 h). Während des Zutropfens hält man die Lösung am Sieden. Die gelb-orange Suspension läßt man über Nacht auf RT abkühlen. Anschließend wird der Niederschlag abgefrittet, dreimal mit je 20 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet (LiCl: 29.84 g, 70.4 mmol, 108 %). Von den vereinigten Filtraten wird das Toluol bis auf ca. 15 ml abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird dann unter kräftigem Rühren mit 50 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet, mit 15 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wird. Man isoliert 6.74 g (17.4 mmol, 27 %) der 1. Fraktion der Verbindung **35** als farbloses Pulver. Nach Einengen der Mutterlauge auf ca. 5 ml und Zusatz von 10 ml Pentan konnte eine 2. Fraktion der Substanz gewonnen werden (6.39 g, 16.5 mmol, 25 %). Gesamtausbeute: 13.13 g, 33.9 mmol, 52 %. Der Schmelzpunkt liegt bei 118–121 °C.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 40.2 (h1/2 = 510 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 9, 10 und 11.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{BClN}$: 386.78

ber.: C 77.44 H 7.02 N 3.61

gef.: C 87.02 H 7.34 N 3.96 (noch zuviel LM)

2.7. Darstellung von Dichlor-(tert.-butyl-isopropyl)amino-boran, **33**.

Zu 4.0 ml (46 mmol) BCl_3 in ca. 70 ml trockenem Hexan tropft man bei -40°C eine Suspension von 5.6 g (46 mmol) $\text{LiN}(\text{}^t\text{Bu})\text{}^i\text{Pr}$ in 40 ml Hexan langsam zu. Nach Auftauen auf RT wird über Nacht gerührt, der Niederschlag entfernt (LiCl 2.0 g = 104 %) und das Lösungsmittel im Vakuum bis ca. 50 Torr abkondensiert. Der Rückstand wird an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert und liefert bei $98\text{--}105^\circ\text{C}/25$ Torr 7.5 g (38 mmol, 83 %) des Amino-dichlor-borans **33** als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 31.2 (h1/2 = 50 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 7, 8.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}$: 195.93 g/Mol

ber.: C 42.91 H 8.23 N 7.15

gef.: C 43.12 H 8.26 N 7.89

2.8. Darstellung von (tert.-Butyl-isopropyl-amino)-chlor-fluorenyl-boran, **36**.

In einem 100-ml-Schlenkkolben werden 1.16 g (6.0 mmol) **33** in ca. 30 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren bei RT langsam mit einer Suspension von 1.01 g (6.2 mmol, 5 % Überschuß) Fluorenyllithium in 30 ml Toluol versetzt. Nachdem über Nacht bei RT gerührt wurde, wird der Niederschlag abgefrittet (0.36 g, 8.5 mmol, 142 % LiCl) und das Filtrat im Vakuum bis auf ca. 4 ml eingengt. Durch Zusatz von 30 ml Hexan wird das Produkt als hellgelbes Pulver ausgefällt, abgefrittet und mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen im ÖV erhält man 1.57 g (4.9 mmol, 81 %) **36** als leicht gelblich gefärbtes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 174 – 176 °C.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 40.0 (h1/2 = 300 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 9, 10 und 11.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{BClN}$: 325.69 g/Mol

ber.: C 73.76 H 7.74 N 4.30

gef.: C 72.98 H 7.56 N 4.21

2.9. Darstellung von Chlor-diisopropylamino-(9-fluorenyl)boran, 37.

Zu einer Lösung von 13.16 g (72.3 mmol) **34** in 150 ml Toluol wird portionsweise eine Suspension von 12.45 g (72.3 mmol) Fluorenyllithium in 50 ml Toluol zugefügt (Dauer: 6h); die Reaktionslösung erwärmt sich hierbei auf ca. 50 °C. Nachdem 3 h bei 120–125 °C unter Rückfluß gekocht wurde, frittet man das feste LiCl ab, wäscht zweimal mit je 20 ml Toluol und trocknet im ÖV (Ausbeute: 3.25 g, 76.7 mmol, 106 %). Die gelb-orange gefärbte Lösung wird im ÖV bis zur Trockene eingeeengt, der gelb-orange-farbene Rückstand in 150 ml Hexan aufgenommen und über Nacht bei RT gerührt. Das in Hexan Unlösliche wird vom gelben Filtrat abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und 4 h im ÖV getrocknet. Man erhält Verbindung **37** als schwach gelblich gefärbtes Pulver (Ausbeute: 14.72 g (47.2 mmol), 65 %). Die Verbindung schmilzt bei 125–128 °C unter Zersetzung.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 38.0 (h/2 = 335 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 9, 10 und 11.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BClN}$ (311.67)

ber.	C	73.22	H	7.44	N	4.49	Cl	11.38
gef.	C	71.08	H	7.71	N	4.38	Cl	11.67

2.10. Umsetzung von Dichlor-diisopropylamino-boran, **34**, mit 2-Lithium-1,3-dithian zu **38**.

Zu einer Lösung aus 1.86 g (10.2 mmol) **34** in ca. 50 ml Toluol wird bei -78 °C eine Suspension von 1.14 g (10.2 mmol)

Lithium-dithian in 20 ml Toluol portionsweise zugetropft. Nach dem Auftauen auf RT rührt man weitere 5 h. Der Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet (0.56 g, 13.2 mmol, 130 % LiCl). Vom Filtrat wird i. Vak. das Toluol entfernt und der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Das dabei ausgefällte Produkt wird abgefrittet, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.46 g (5.5 mmol, 54 %) **38** als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 184–189 °C (Zersetzung).

$$\delta^{11}\text{B} (\text{CDCl}_3) = 36.4 \text{ (h1/2 = 275 Hz)}.$$

weitere Daten siehe Tab. 9, 10 und 11.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BNCIS}_2$: 265 (massenspektrometrisch, ^{11}B)

ber.: C 45.21 H 7.97 N 5.27 Cl 13.34

gef.: C 44.97 H 7.83 N 5.31 Cl 13.39

2.11. Darstellung von Chlor-dibenzo[a,i]fluorenyl-diisopropylaminoboran, **39**.

In einem 100-ml-Schlenkkolben werden 2.73 g (15.0 mmol) **34** in ca. 50 ml Toluol vorgelegt und bei RT langsam mit einer Suspension von 4.08 g (15.0 mmol) Dibenzo[a,i]fluorenyllithium in ca. 40 ml Toluol versetzt (Dauer: 5 h). Die zunächst dunkelrote Suspension hellt sich im Verlauf der Reaktion nach bräunlich-gelb auf. Nach Rühren über Nacht wird der Niederschlag abgefrittet, gewaschen und im ÖV getrocknet (0.81 g, 19.0 mmol, 127 % LiCl). Von den Filtraten wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Niederschlag mit 60 ml Pentan versetzt. Das

dabei ausgefällte Produkt wird abgefrittet, mit Pentan gewaschen und 2 h im ÖV getrocknet. Man erhält 4.52 g (11.0 mmol, 73 %) **39** als hellgelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 198–203 °C (Zersetzung).

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 39.9 (h1/2 = 430 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 9, 10 und 11.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{BClN}$: 411 (massenspektrometrisch, ^{11}B)

ber.: C 78.75 H 6.61 N 3.40

gef.: C 81.68 H 6.85 N 3.42

2.12. Umsetzung von **21** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$.

0.87 g (2.6 mmol) **21** werden in 20 ml Toluol gelöst und mit 0.56 g (3.1 mmol, 17 % Überschuß) versetzt. Die Mischung erwärmt sich dabei nicht. Es wird 2 d bei RT gerührt; danach war noch keine Bildung eines NaX-Niederschlages zu bemerken und das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte unverändertes **21** ($\delta^{11}\text{B}$ = 36.2, h1/2 = 220 Hz) an. Es wird nun bei 120–125 °C unter Rückfluß gekocht. Da lt. ^{11}B -NMR-Spektrum, sowie äußerlich keine Reaktion feststellbar war, wurde der Versuch abgebrochen.

2.13. Umsetzung von **22** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Man löst 1.09 g (3.7 mmol) **22** in 40 ml Toluol und versetzt diese Lösung bei RT mit 0.71 g (3.9 mmol, 5 % Überschuß) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$. Dabei tritt weder Verfärbung, noch Erwärmung ein. Nachdem die Mischung 3 d bei RT gerührt worden war, zeigt ein ^{11}B -NMR-Spektrum nur unverändertes **22** an ($\delta^{11}\text{B} = 38.2$, $h/2 = 280$ Hz). Die Reaktionsmischung wird nun 4 h unter Rückfluß gekocht (120–125 °C). Danach ist ^{11}B -spektroskopisch keine Umsetzung erkennbar ($\delta^{11}\text{B} = 38.2$, s.o.). Das LM wird i. Vak. entfernt und der ölig-kristalline, leicht gelblich gefärbte Rückstand mit 40 ml Hexan versetzt. Der gebildete ND wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhält 1.31 g pulveriges **22**, welches stark mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ verunreinigt war. Durch ähnliches Lösungsverhalten ließ sich $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht entfernen.

2.14. Umsetzung von Chlor-(2.6-diisopropyl-phenyl)amino-fluorenyl-boran **35** mit einem Äquivalent $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

In einem 50-ml-Schlenkkolben werden 1.30 g (3.4 mmol) der Verbindung **35** in ca. 15 ml Toluol gelöst. Dann fügt man 0.80 g (4.3 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, gelöst in 25 ml Toluol, bei -20 °C unter ständigem Rühren zu. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man die orangefarbene Lösung langsam auf RT auftauen. Während des Auftauens bildet sich Niederschlag, und die Farbe der Lösung hellt auf. Nach dem Rühren über Nacht zeigt das aus der Reaktionslösung erstellte ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 11.3$ (**45**), 38 %; 44.2 (**35**), 40 %; 34.2 (nicht identifiziert), 22 %. Der gebildete Niederschlag wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet (0.32 g, 5.5 mmol, 160 % "NaCl"). Um **45** zu isolieren, wird

vom Filtrat das Toluol bei RT im ÖV abgezogen, wobei sich die Lösung bräunlich verfärbt. Der braune, ölige Rückstand wird in wenig Hexan aufgenommen und das Unlösliche abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man isoliert 1.16 g eines Gemisches mit ^{11}B -chemischen Verschiebungen von $\delta^{11}\text{B} = 34.2$ (47 %) und 44.2 (Edukt 35, 53 %). Im Lösungsmittel findet sich kein Bor.

2.15. Umsetzung von Chlor-(2,6-diisopropyl-phenyl)amino-fluorenyl boran 35 mit zwei Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

In einem 50 ml Schlenk Kolben werden 2.81 g (15.3 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in ca. 20 ml Toluol gelöst und bei RT 2.53 g (6.5 mmol) 35 in 20 ml Toluol langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich zuerst orange, dann ziegelrot. Nach dem Rühren über Nacht bei RT wird der Niederschlag abgefrittet, mit 5 ml Pentan gewaschen und im ÖV 4 h getrocknet. Man erhält 1.99 g eines orangefarbenen Pulvers. Im Laufe der Zeit scheidet sich weiterer Niederschlag aus der Reaktionsmischung ab, der in gleicher Weise isoliert wird (0.35 g orangefarbenes Pulver). Das Unlösliche enthält auch das bei der Reaktion gebildete NaCl , sowie nicht umgesetztes $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Gesamtausbeute: 2.34 g). Bei Luftzutritt verkohlt der Niederschlag sofort unter Bildung von gelbem Rauch. Weder in C_6D_6 (zu geringe Löslichkeit), noch in CDCl_3 (Zersetzung unter Schwarzfärbung) lassen sich ^{11}B -NMR-Spektren erstellen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigt nur das Signal eines aminosubstituierten Nebenproduktes bei $\delta^{11}\text{B} = 36$ ppm, sowie ein Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 40.2$, welches der Ausgangsverbindung entspricht.

2.16. Umsetzung von **36** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu 1.57 g (4.9 mmol) **36** in 15 ml Toluol wird bei RT eine Suspension von 0.97 g (5.3 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Toluol unter ständigem Rühren zugegeben. Ein nach 30 min aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt mit einem Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 40.0$ ($h1/2 = 270$ Hz) nur Ausgangsverbindung an. Auch am nächsten Tag, sowie nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluß findet man nur dieses Signal bei 40.4 ppm. Der bei der Reaktion ausgefallene rote Niederschlag erweist sich im Vergleich mit den Ergebnissen der Umsetzungen von **37** mit sperrigen Amiden als das Na-Salz des Borates **43b**. Da die Verbindung extrem hydrolyseempfindlich war und sich in C_6D_6 und Ether zu schlecht löst, konnten weder eine Elementaranalyse durchgeführt, noch NMR-Spektren aufgenommen werden.

2.17. Umsetzung von Chlor-diisopropylamino-fluorenyl-boran, **37**, mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$

5.83 g (18.7 mmol) Chlor diisopropylamino fluorenyl boran **37** werden in ca. 50 ml Toluol vorgelegt und bei RT mit 3.53 g (19.2 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die Lösung verfärbt sich sofort tieforange wobei sie sich auf ca 30–35°C erwärmt und nach bereits 1 Minute beobachtet man die Bildung des NaCl-Niederschlags. Ein nach 2 bzw. 4 h aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt nur das Signal der Ausgangsverbindung **37** bei 38.5 ppm (Toluol). Nach 2 d Rühren bei RT wird der rote Niederschlag abgefrittet, zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 5.85 g eines roten Produktes, das sich nicht in Toluol löst, in C_6D_6 kein ^{11}B -NMR-Spektrum lieferte und sich in CDCl_3 innerhalb weniger Minuten tiefschwarz färbt (Zerset-

zung). Das Filtrat wird im ÖV bis zur Trockene eingengt und der gelbliche, feste Rückstand (2.43 g, 7.8 mmol, 42 %) durch ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren als Ausgangsverbindung identifiziert (spektroskopische Daten s. Tab. 9, 10 und 11). Aus dem Lösungsmittel, das in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen wird, kann das bei der Reaktion entstehende Hexamethyldisilazan durch Destillation isoliert werden ($\delta^1\text{H}$ = 0.47).

2.18. Umsetzung von Chlor-diisopropylamino-fluorenyl-boran 37 mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)(^t\text{Bu})$

3.59 g (11.5 mmol) Chlor-diisopropylamino-fluorenyl boran 37 werden in 50 ml trockenem Toluol gelöst. Die gelbe Lösung versetzt man bei RT mit 3.48 g (23.0 mmol) festem $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)(^t\text{Bu})$, wobei sich die Reaktionslösung sofort kräftig rot färbt. Nach 30 min Rühren bei RT bildet sich ein roter Niederschlag, während im ^{11}B NMR Spektrum der Reaktionslösung nur das Signal der Ausgangsverbindung (δ = 38.5, $h_{1/2}$ = 330 Hz) erkennbar ist. Nach dem Rühren über Nacht bei RT trennt man den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit je 20 ml Hexan und trocknet im ÖV. Man isoliert 3.48 g (8.2 mmol, 71 %) **44a** als rotes Pulver, das sich in CDCl_3 sofort unter Schwarzfärbung und Erwärmung zersetzt. Weder in CDCl_3 (Zersetzung), noch in C_6D_6 (zu geringe Löslichkeit) ließen sich NMR-Spektren aufnehmen. Das Filtrat enthält lt. ^{11}B -Spektrum kein Bor. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Nach destillativer Trennung lassen sich aus dem Lösungsmittel bei 118–125°C/760 Torr 1.44 g (9.9 mmol, 86 %) freies tert.-Butyltrimethylsilyl-amin isolieren und ^1H -NMR-spektroskopisch iden-

tifizieren ($\delta^1\text{H} = 1.28, 0.29$).

2.19. Umsetzung von Lithium-(diisopropylamino)-(tert.-butyl-trimethylsilylamino)-fluorenyl-borat, **44a**, mit Methyljodid

Zu 1.74 g (4.1 mmol) **44a** in 20 ml Toluol setzt man 1.5 ml (Überschuß) frisch destilliertes Methyljodid zu. Die Suspension Rührt man bei Raumtemperatur. Nach etwa 2 h ist eine deutliche Farbvertiefung feststellbar. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß gekocht und der Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Hexan ausgewaschen und getrocknet (0.69 g, 5.1 mmol, 124 % LiI). Die rote Lösung engt man bis zur Trockene ein und nimmt den öligen Rückstand in 20 ml Hexan auf. Das in Hexan unlösliche Produkt wird abgefrittet und mit ca. 2 ml Hexan gewaschen. Man erhält nach Trocknen im ÖV 0.71 g (1.7 mmol, 40 %) **44c** als hellgelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 168-171 °C.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 39.5 ($h_{1/2} = 370$).

$\delta^1\text{H}$ (CDCl_3) = 7.81 - 7.51, 7.22 - 7.04 (arom. Fluorenyl-H's),

1.05 (d, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.70 (sept., $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

1.41 (^tBu), 0.75 (SiMe_3).

$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{Si}$: 434.55 g/Mol

ber.: C 74.63 H 9.97 N 6.45

gef.: C 76.01 H 10.34 N 6.94

2.20. Umsetzung von ${}^t\text{BuBBr}_2$, **47, mit Fluorenyllithium zu Brom-(tert.-butyl)-(9-fluorenyl)boran, **48**.**

In einem 50ml-Sklenkkolben mit Tropftrichter werden 2.38 g (10.5 mmol) ${}^t\text{BuBBr}_2$, **47**, in ca. 10 ml Hexan vorgelegt und auf ca. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Lösung versetzt man unter Rühren langsam mit einer Suspension von 1.81 g (10.5 mmol) Fluorenyllithium in ca. 20 ml Hexan. Hierbei färbt sich die orangefarbene Suspension braunorange. Nach dem Rühren über Nacht wird der Niederschlag abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Hexan nachgewaschen und getrocknet (Ausb.: 1.00 g, 11.5 mmol, 110 %). Im ÖV werden überschüssiges ${}^t\text{BuBBr}_2$ und das Lösungsmittel Hexan abgezogen. Der wachsartige Rückstand wird in ca. 10 ml Hexan aufgenommen und erst im Gefrierschrank, dann in Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Der braunorange Feststoff wird abgefrittet und 5 h im ÖV getrocknet. Man isoliert 2.17 g eines Rohproduktes, das sich ${}^{11}\text{B}$ NMR spektroskopisch als Gemisch von **48** ($\delta^{11}\text{B} = 79.6$) und einer Verunreinigung ($\delta^{11}\text{B} = 67.6$ (65 Hz) erweist. Zur weiteren Reinigung sublimiert man den Feststoff bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr und erhält gelblich gefärbte, wachsartige Kristalle der Verbindung **48** (Ausbeute: 1.67 g, 5.32 mmol, 51 %) mit einem Schmelzpunkt von $46\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$.

NMR-Daten (in C_6D_6):

$\delta^{11}B = 79.6$ (h1/2 = 530 Hz).

$\delta^1H = 7.76 - 7.27$ (8/arom. H's); 4.75 (1/Fluoren-H);
1.07d(9/rCH₃).

$\delta^{13}C = 27.3$ (CMe₃); 50.7 (CMe₃);
arom.: --- (C9); 144.5 (C10); 142.3 (C15);
126.9 (C11); 124.6 (C12); 126.7 (C13); 120.4 (C14).

$C_{17}H_{18}BBr$: 313.05

ber.	C	65.23	H	5.80	Br	25.53
------	---	-------	---	------	----	-------

gef.	C	65.04	H	5.67	Br	25.49
------	---	-------	---	------	----	-------

2.21. Umsetzung von Brom-(tert.-butyl)-(9-fluorenyl)boran, 48, mit $NaN(SiMe_3)_2$ zu 49.

Eine Lösung von 1.06 g (3.39 mmol) **48** in 25 ml Toluol wird auf -20 °C gekühlt und unter ständigem Rühren langsam mit 0.70 g (3.82 mmol) $NaN(SiMe_3)_2$ in 15 ml Toluol versetzt. Im Laufe des Zutropfens färbt sich die gelbliche Suspension dunkelrot. Sie wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend das Unlösliche abgefrittet, mit 10 ml Toluol gewaschen und im ÖV ca. 4 h getrocknet (Ausbeute: 2.04 g (19.8 mmol, 585 % bez. auf NaBr); das dabei isolierte Produkt raucht an Luft, was auf noch unverbrauchtes Natriumamid schließen läßt. Die abgefrittete Lösung wird im ÖV bis zur Trockene eingeeengt, erneut mit ca. 5 ml Toluol versetzt und zum Auskristallisieren mit Trockeneis gekühlt. Der anfallende, leicht gelblich gefärbte Niederschlag wird abgefrittet, mit 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet (Ausbeute:

0.65 g, 2.79 mmol, 82 % bez. auf **49**). Die ^{11}B chemischen Verschiebungen liegen bei $\delta^{11}\text{B} = 49.7$ (980 Hz) und 35.1 (460 Hz). Im ^1H -NMR-Spektrum läßt sich nur Ausgangsverbindung **48** feststellen. Die NMR Spektren lassen sich nicht miteinander in Einklang bringen und deuten nicht auf das Vorliegen von **49** hin.

2.22. Umsetzung von Brom-(tert.-butyl) (9 fluorenyl)boran, **48**, mit Li-tmp.

In einem 25ml Schlenkkolben werden 0.92 g (2.94 mmol) **48** in etwa 5 ml Hexan vorgelegt, auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Suspension von 0.44 g (2.99 mmol) Li-tmp in 10 ml Hexan langsam zugegeben. Die zunächst braunorange Suspension wird im Laufe des Rührens dunkler. Beim Auftauen auf Raumtemperatur tritt Schwanzfärbung auf. Ein aus der Reaktionslösung erstelltes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein breites, unsymmetrisches Signal bei 80.1 ppm (1560 Hz) mit Schultern bei 85.1 ppm und 73.7 ppm, sowie ein weiteres Signal bei ca. 53 ppm. Ehe das Produktgemisch aufgetrennt werden konnte, findet beim Einengen Zersetzung unter Braunfärbung statt; das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt lediglich eine erhöhte Basislinie mit einem Maximum bei ca. 80 ppm.

3. Versuche zu Kapitel 3

3.1. Umsetzung von BCl_3 mit 2 Äquivalenten Fluorenyllithium.

In einem 50ml-Schlenkkolben mit Tropftrichter werden ca. 30 ml Toluol vorgelegt und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.25 g (10.7 mmol) BCl_3 einkondensiert. Diese Lösung wird unter Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit einer Suspension von 3.69 g (21.4 mmol) Fluorenyllithium in 25 ml Toluol versetzt. Während das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wird, färbt sich die zunächst orangefarbene Suspension rasch dunkelrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels findet man im Kondensat noch unumgesetztes BCl_3 . Der Rückstand besteht aus einem braunorange gefärbten Feststoff, der in Toluol unlöslich ist und sich in CDCl_3 unter starker Erwärmung zersetzt. Eine ^{11}B -chemische Verschiebung konnte daher nicht gemessen werden; im ^1H -Spektrum ließ sich aber Li-Fluoren nachweisen ($\delta^1\text{H}$ (C_6D_6 : 3.80 (2H, 9-H₂); 7.18-7.79 (8H)).

3.2. Umsetzung von BF_3 -Etherat mit 2 Äquivalenten Fluorenyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

0.96 g (6.8 mmol) BF_3 -Etherat werden in 50 ml Hexan gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wird im Verlauf von 4 h eine Suspension von 2.36 g (13.6 mmol) Fluorenyllithium in 100 ml Hexan portionsweise zugegeben. Die orangefarbene Reaktionsmischung hellt sich beim Auftauen auf RT auf. Der braungefärbte Niederschlag wird abgetrennt (1.24 g). Da dieser schwerlöslich ist, läßt sich kein ^{11}B -NMR-Spektrum aufnehmen. Durch den Zusatz von Methanol kann man Bor qualitativ nachweisen

(Flammenfärbung). Das Filtrat wird fast bis zur Trockene eingengt und der hellgelb gefärbte Rückstand mit 50 ml Hexan versetzt. Das in Hexan unlösliche Material wird abgefrüht, gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 1.08 g eines farblosen Feststoffs, der ^1H NMR-spektroskopisch als Fluoren identifiziert werden kann (Ausbeute: 6.5 μmol , 48 %. $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 3.83 (2H); 7.22–7.86 (8H)). Die Lösung enthält kein Bor.

3.3. Umsetzung von BBr_3 mit 2 Äquivalenten Fluorenyllithium

In 60 ml Ether werden bei -78°C 3.71 g (21.5 mmol) Fluorenyllithium vorgelegt und langsam unter Rühren 2.60 g (10.4 mmol) BBr_3 zuge tropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei -78°C gerührt. Von der nunmehr dunkelorange gefärbten Suspension wird der Niederschlag bei -78°C abgefrüht, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhielt 1.20 g eines braungefärbten schwerlöslichen Feststoffs, der durch anhaftendes, als Nebenprodukt entstandenes $\text{B}(\text{OEt})_3$ nur dessen ^{11}B -chemische Verschiebung in großer Verdünnung zeigt ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 18.1, $h1/2$ = 115 Hz). Auch das ^1H NMR Spektrum zeigt das Vorliegen von $\text{B}(\text{OEt})_3$ ($\delta^1\text{H}$ (CDCl_3) = 1.20 t (3H), 3.47 q (2H)). Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und der orangefarbene Niederschlag (2.34 g) ebenfalls NMR spektroskopisch untersucht. Im ^{11}B NMR Spektrum finden sich weitere Signale bei δ = 1.60 (300 Hz), 29.1 (286 Hz) und 47.6 (680 Hz). Die ^1H -NMR-Daten lassen sich nicht zuordnen.

3.4. Umsetzung von BCl_3 mit 3 Äquivalenten Fluorenyllithium

In einen 100 ml Schlenk Kolben werden bei 78°C 2.18 g (18.7 mmol) BCl_3 einkondensiert. Dazu tropft man eine Suspension von 9.82 g (57.0 mmol) Fluorenyllithium in 50 ml Toluol und läßt auf RT Auftauen. Nach weiteren 2 d Rühren ist eine Farbvertiefung zu erkennen. Das Unlösliche wird abgetrennt (11.14 g bräunliches Pulver), konnte aber aufgrund zu geringer Löslichkeit in CDCl_3 , C_6D_6 und d_6 -DMSO ^{11}B -spektroskopisch nicht untersucht werden. Durch Auswaschen des ND mit Toluol können 2.88 g leicht orangefarbener Kristalle erhalten werden, die ^1H spektroskopisch als Fluoren (17.3 mmol) identifiziert werden können ($\delta^1\text{H} = 3.82$ (2H, $-\text{CH}_2-$), 7.26 (8H, arom.-H)). Durch Hydrolyse des braunen Niederschlages mit Methanol läßt sich Bor durch Flammenfärbung und ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisen ($\delta^{11}\text{B} = 7.20$, $h/2 = 95$ Hz).

3.5. Umsetzung von BF_3 -Etherat mit 4 Äquivalenten Fluorenyllithium in Toluol

Zu einer Lösung von 1.66 g (11.7 mmol) BF_3 Etherat in 20 ml Toluol tropft man bei RT eine Suspension von 8.01 g (46.5 mmol) Fluorenyllithium in 80 ml Toluol langsam zu. Die Reaktionsmischung gerät dabei ins Sieden. Der Niederschlag wird anschließend abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man isoliert 6.21 g (36.1 mmol, 78 %) Fluorenyllithium als orangefarbenen Feststoff ($\delta^1\text{H} = 3.80$ (1H), 7.20-7.86 (8H)). Das Filtrat wird vom Solvens befreit und der ölige, gelbe Rückstand (0.20 g) zeigt eine ^{11}B chemische Verschiebung von $\delta = 1.80$ ($h/2 = 410$ Hz); $\delta^1\text{H} = 1.12$

(t, 9H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.38 (q, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.81 (s, 1H, $\text{C}^9\text{-H}$), 7.22 - 7.87 (m, 8H, aromat.-H). Vermutlich handelt es sich hier um ein Gemisch aus vierfach koordinierten Boraten der Form $\text{F}_{3-n}\text{BFluoren}_n \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 1,2,3$).

3.6. Umsetzung von BF_3 Etherat mit 3 Äquivalenten Fluorenyllithium in Methylcyclohexan

Zu 3.62 g (20.9 mmol) Fluorenyllithium in 70 ml Methylcyclohexan tropft man in der Siedehitze unter Rühren 1.01 g (7.11 mmol) BF_3 -Etherat in 30 ml Methylcyclohexan zu und hält das Gemisch weitere 4 h am Sieden. Nach dem Abkühlen auf RT wird der Niederschlag abgefiltriert, mit Methylcyclohexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 3.34 g eines orangebraunen Pulvers, das im ^1H Spektrum das Vorhandensein von Fluorenyllithium zeigt ($\delta^1\text{H}$ (d_6 DMSO) = 3.87 (1H, $-\text{CHLi}-$), 7.26 - 7.90 (8H, aromat.-H)), aufgrund der zu geringen Löslichkeit in CDCl_3 , C_6D_6 und d_6 DMSO aber kein ^{11}B -NMR-Spektrum ermöglichte. Das Filtrat wird im ÖV bis zur Trockene eingeengt und liefert 0.97 g (5.8 mmol) Fluoren ($\delta^1\text{H}$ (C_6D_6) = 3.83 (2H, $-\text{CH}_2-$), 7.22-7.90 (8H, aromat.-H).

3.7. Umsetzung von Tris-(triflato)boran^{5,8)} mit 2 Äquivalenten Fluorenyllithium

Zu 13.5 g (29.5 mmol) Tris-(triflato)boran in 50 ml Toluol wird bei 0 °C unter Lichtausschluß eine Suspension von 4.60 g

(26.7 mmol) Fluorenyllithium in 100 ml Toluol zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch Auftauen. Da sich im ^{11}B -NMR-Spektrum ausschließlich $\text{B}(\text{OTf})_3$ zeigt ($\delta = -2.2$), erwärmt man weitere 4 h auf ca. 120°C , wobei sich das Reaktionsgemisch hellbraun verfärbt ($\delta^{11}\text{B} = -2.2$). Anschließend werden weitere 5.45 g (31.7 mmol) Fluorenyllithium in 100 ml Toluol in der Siedehitze zugegeben und die Mischung 2 h unter Rückfluß gekocht. Der bei der Reaktion entstandene braune Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 10.4 g einer in Toluol, Hexan, CDCl_3 , C_6D_6 und d_6 -DMSO schwerlöslichen Borverbindung, die nicht identifiziert werden konnte ($\delta^{11}\text{B}$: -; $\delta^1\text{H} = 2.35, 7.19, 7.20$). Das Filtrat wird im ÖV bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen und der dabei entstehende farblose Niederschlag isoliert. Man erhält 2.91 g (17.5 mmol) Fluoren, welches ^1H -spektroskopisch identifiziert werden kann. Aus der Mutterlauge erhält man nach Verjagen des Lösungsmittels weitere 1.70 g (10.2 mmol) Fluoren ($\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 3.82 (2H), 7.24–7.88 (8H)).

3.8. Umsetzung von BF_3 -Etherat mit 3 Äquivalenten Fluorenyllithium bei -78°C .

1.53 g (10.8 mmol) BF_3 -Etherat werden in 100 ml Toluol vorgelegt, auf -78°C gekühlt und unter kräftigem Rühren innerhalb von 6 h portionsweise mit einer Suspension von 5.61 g (32.4 mmol) Fluorenyllithium in 150 ml Toluol versetzt. Die orangefarbene Suspension zeigt zunächst keine Farbveränderung. Beim langsamen Auftauen auf RT erfolgt bei ca. -60°C eine Aufhel-

lung. Das Unlösliche wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhält 2.96 g eines orange gefärbten Feststoffs, der im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Signal liefert. Erst nach Zusatz von Methanol kann Bor anhand der Flammenfärbung qualitativ nachgewiesen werden. Das Filtrat wird bis auf 20 ml eingeeengt und der gelblich gefärbte Rückstand mit 100 ml Hexan versetzt. Der dabei gebildete Niederschlag wird isoliert (1.74 g) und als Fluoren identifiziert (Ausbeute: 10.5 mmol, 32 %): $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3) = 3.82 (2H), 7.22–7.86 (8H).

3.9. Umsetzung von BF_3 Etherat mit 2 Äquivalenten 9 Lithium-9-trimethylsilyl-fluoren zu 56.

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 3.69 g (26.0 mmol) BF_3 -Etherat in 50 ml Toluol vorgelegt und nach kühlen auf -20°C mit einer Suspension von 12.7 g (52.0 mmol) 9 Li 9- Me_3Si -Fluoren in 150 ml Toluol versetzt (Dauer: 5.5 h). Die Reaktionsmischung erwärmt man dann auf RT, wobei sich die orangerote Suspension gelblich braun verfärbt. Danach erhitzt man weitere 2 Stunden zum Sieden und trennt dann das Unlösliche ab (1.63 g, 62.9 mmol, 121 % "LiF"). Das Filtrat wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen. Das in Pentan unlösliche Produkt wird isoliert und aus Pentan/Toluol (4:1) umkristallisiert. Man erhält 7.62 g (15.1 mmol, 58 %) **56** als hellgelb gefärbtes, feines Pulver (Schmelzpunkt: $163\text{--}167^\circ\text{C}$).

NMR-spektroskopische Daten (in C_6D_6):

$\delta^{11}B$: 52.9 (h $\frac{1}{2}$ = 900 Hz).

δ^1H : -0.93 (9H) (SiMe $_3$), 6.77-7.33 (8H).

$\delta^{13}C$: -2.2 (SiC), 43.1 (C9), 146.1 (C10), 140.9, (C15), 124.4 (C11),
125.6 (C12), 126.4 (C13), 120.3 (C14).

$C_{32}H_{24}BFSi_2$: 504 (massenspektroskopisch, ^{11}B).

ber. C 75.17 H 6.79

gef. C 75.01 H 6.91

3.10. Thermolyse von 56 in Hexadecan

250 ml Hexadecan werden 1 h über Natrium unter Rückfluß gekocht und anschließend i. Vak. in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage kondensiert, in der sich 0.98 g (1.9 mmol) **56** befanden. Nach Auftauen auf RT wird die gelbe Lösung bei Normaldruck unter Rückfluß gekocht (Sdp. Hexadecan: 287 °C/760 Torr). Das bei der Thermolyse entstehende Trimethylfluorsilan sollte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten, ausgeheizten Falle aufgefangen werden. Nach 8 h wird die Heizquelle entfernt. Die Kühlfalle enthält nur Lösungsmittel, aber keine Silylverbindungen (keine δ^1H -NMR Signale im Bereich von -0.5 bis +0.5 ppm). Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bleiben 0.81 g (1.6 mmol, 84 %) **56** im Rückstand ($\delta^{11}B$ = 52.9, h $\frac{1}{2}$ = 900 Hz).

3.11. Darstellung von Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino boran, 62, aus Diisopropylamino bis (triflato)boran, 58.

Zu 4.10 g (10.1 mmol) 58 in 25 ml Toluol werden bei RT 3.49 g (20.3 mmol) Fluorenyllithium in 20 ml Toluol zugetropft. Während des 4 stündigen Rückflußkochens verfärbt sich die Suspension dunkelgrün. Das Unlösliche wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet (3.49 g, 22,4 mmol, 111 % "LiOSO₂CF₃"). Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, in Pentan aufgenommen und das in Pentan unlösliche Produkt isoliert. Man erhält 3.52 g (8.0 mmol, 79 %) 62 als feinpulverigen, leicht gelblich gefärbten Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 305 °C.

$$\delta^{11}\text{B} (\text{CDCl}_3) = 42.7 \text{ (h1/2} = 570 \text{ Hz)}$$

weitere NMR-Daten siehe Tab. 15, 16 und 17.

C₃₂H₃₂BN (441.43)

ber.	C	87.07	H	7.31	N	3.17
gef.	C	85.20	H	7.52	N	3.05

3.12. Darstellung von Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino-boran, 62, aus Dichlor-diisopropylamino-boran, 34.

Zu 6.43 g (35.3 mmol) 34 in 20 ml Toluol wird eine Suspension von 12.43 g (72.2 mmol) Fluorenyllithium in 70 ml Toluol zugetropft. Die Mischung kocht man 4 h unter Rückfluß. Dann wird der Niederschlag abgefrittet, mit Toluol und Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet (3.26 g, 76.8 mmol, 106 % "LiCl"). Das Filtrat wird im ÖV bis zur Trockene eingengt, in Hexan aufgenommen und das in Hexan unlösliche Produkt isoliert. Man er-

hält 13.4 g (30.4 mmol, 86 %) **62** leicht gelblich gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkt 304–306 °C.

Spektroskopische Charakterisierung s.o.

3.13. Darstellung von Bis-(fluorenyl)-diethylamino-boran, **63**.

Zu 1.80 g (11.7 mmol) Dichlor-diethylamino-boran, **60**, in 30 ml Toluol wird bei RT langsam eine Suspension aus 4.16 g (24.2 mmol) Fluorenyllithium in 30 ml Toluol zugetropft. Anschließend kocht man das Reaktionsgemisch weitere 3 h unter Rückfluß und frittet nach Abkühlen auf RT den Niederschlag ab (0.54 g, 12.7 mmol, 109 %, "LiCl"). Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, mit Hexan versetzt und das in Hexan unlösliche Produkt isoliert. Man isoliert 4.12 g (10.0 mmol, 85 %) **63** als farbloses Pulver vom Schmelzpunkt 200 – 202 °C.

$\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 43.3 (h1/2 = 490 Hz)

weitere NMR-Daten siehe Tab. 15, 16 und 17

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{BN}$ (411.36)

ber.	C	87.17	H	6.83	N	2.62
gef.	C	87.89	H	7.31	N	2.39

3.14. Darstellung von Bis (fluorenyl)-dimethylamino-boran

3.41 g (27.1 mmol) Dichlor-dimethylamino-boran, **61**, werden in 20 ml Toluol vorgelegt, auf -78°C gekühlt und langsam mit einer Suspension aus 9.33 g (54.3 mmol) Fluorenyllithium in 20 ml Toluol versetzt. Man läßt die Reaktionsmischung über Nacht auf RT auftauen. Der entstandene Niederschlag wird abgefrittet, mit Toluol gewaschen und getrocknet (2.64 g, 62.3 mmol, 115 % "LiCl"). Vom Filtrat wird das Toluol entfernt und das ölige Produkt durch Zusatz von Hexan zur Kristallisation gebracht. Man isoliert 7.40 g (19.3 mmol, 71 %) Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino-boran, **64**, als hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt $174-179^{\circ}\text{C}$.

$$\delta^{11}\text{B} (\text{CDCl}_3) = 42.6 \text{ (h1/2} = 420 \text{ Hz)}$$

weitere NMR-Daten siehe Tab. 15, 16 und 17

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{BN}$ (383.30)

ber.	C	87.28	H	6.28	N	2.81
gef.	C	87.23	H	7.40	N	2.56

3.15. Umsetzung von Bis (fluorenyl)-diisopropylamino-boran, **62**, mit HCl

2.53 ml (11.4 mmol) einer 4.50 M HCl-Lösung in Ether werden vorgelegt, bei RT mit einer Suspension von 2.54 g (5.75 mmol) **62** in 20 ml Ether versetzt und RT 4 h gerührt. Nachdem im ^{11}B -NMR-Spektrum kein Umsatz erkennbar ist, wird der Ether entfernt, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und 4 h unter Rückfluß gekocht. Das Unlösliche wird abgefrittet und spek-

troskopisch als Edukt identifiziert (2.30 g, 5.2 mmol, 90 % **62**; $\delta^{11}\text{B} = 42.7$). Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und der entstandene Niederschlag abgefrittet und getrocknet (0.14 g, 0.8 mmol). Laut ^1H -NMR-Spektrum handelte es sich um Fluoren ($\delta^1\text{H}$ (CDCl_3) = 3.81 (2H), 7.06–7.66 (8H)). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann der gelbliche, flüssige Rückstand (0.11 g, 0.5 mmol, 8 %) als $^i\text{pr}_2\text{N-BCl}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 31.2) identifiziert werden. Es finden sich keine Hinweise auf das Entstehen von Chlor-bis-(fluorenyl)boran **51**.

3.16. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-diethylamino-boran, **63**, mit HCl

Zu einer Lösung aus 0.47 g (1.8 mmol) **63** in 25 ml Toluol werden bei -78°C 0.84 ml (3.78 mmol) einer 4.5 m Lösung von HCl in Ether zugetropft. Man läßt auf RT Auftauen und kocht 3 h unter Rückfluß. Der Niederschlag wird abgefrittet und läßt sich ^{11}B -spektroskopisch als Edukt identifizieren ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 43.3, $h1/2 = 500$ Hz). Die Lösung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum das Vorliegen von $\text{Et}_2\text{N-BCl}_2$ als Nebenprodukt ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 29.5, $h1/2 = 270$ Hz).

3.17. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-dimethylamino-boran, **64**, mit HCl

Die Umsetzung von 1.63 g (4.23 mmol) **64** mit 1.88 ml 4.5 M HCl-Lösung in Ether (8.46 mmol) erfolgt analog 3.15. Unter Trockeneiskühlung wird der farblose Niederschlag abgefrittet und

im ÖV getrocknet. Man erhält 0.52 g einer Mischung aus Fluoren und Dimethylammoniumchlorid ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3 oder d_6 -DMSO) : kein Signal; $\delta^1\text{H}$ (d_6 DMSO) = 2.49 (t, 6H, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$), 9.12 (breit, 2H, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$), 3.90 (s, 2H, CH_2 -Fluoren), 7.21 - 7.94 (m, 8H, arom. -H Fluoren). Nach Entfernen des LM vom Filtrat erhält man 0.38 g eines hellgelb gefärbten Rückstandes, der als Dimeres des Dichlor dimethylamino borans identifiziert werden kann (2.9 mmol, 69 %; $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 32.5).

3.18. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino-boran, 62, mit Li-tmp

Zu einer Suspension von 0.67 g (4.55 mmol) Li-tmp in 10 ml Hexan tropft man bei RT eine Suspension von 1.83 g (4.15 mmol) 62 in 10 ml Hexan zu. Da nach 4 d Rühren bei RT keine Umsetzung stattgefunden hat, wird die Mischung 2 d bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C unter Rückfluß gekocht. Der farblose Niederschlag wird isoliert (1.60 g) und ^{11}B -spektroskopisch als unumgesetztes Edukt 62 identifiziert ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 42.7, $h1/2$ = 570 Hz).

3.19. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-dimethylamino-boran, 64, mit PCl_3

In einem 50-ml-Schlenkkolben werden 2.44 g (6.6 mmol) 64 in ca. 25 ml Toluol vorgelegt und bei RT mit 0.6 ml (0.9 g, 6.6 mmol) PCl_3 versetzt. Während des 4-stündigen Kochens unter

Rückfluß verfärbt sich die Mischung dunkelrot. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das Signal der Ausgangsverbindung **64** bei $\delta^{11}\text{B} = 42.6$ ($h/2 = 420$ Hz). Nach weiteren 6 h Kochen unter Rückfluß kann man weder aus der Reaktionsmischung, noch aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen braunroten Feststoff auswertbare NMR-Spektren erhalten (breite, nicht basisliniengetrennte Signale).

3.20. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-dimethylamino-boran, **64**, mit BCl_3

Zu einer Lösung aus 3.14 g (8.5 mmol) **64** in ca. 45 ml Toluol kondensiert man unter Kühlung auf -10°C 1.4 ml (1.02 g, 8.7 mmol) BCl_3 und erwärmt die Mischung auf RT. Danach wird, ohne den Intensivkühler zu entfernen, langsam erwärmt (starke Nebelbildung) und die Temperatur für ca. 6 h auf $70-75^\circ\text{C}$ gehalten (Wasserbad). Anschließend läßt man auf RT abkühlen und engt die hellbraune Reaktionsmischung im ÖV bis zur Trockene ein. der Rückstand wird ^{11}B -spektroskopisch untersucht. Man findet das Signal der Ausgangsverbindung **64** bei 42.5 ppm.

4. Versuche zu Kapitel 4

4.1. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino-boran, 62 mit n-Butyllithium

Zu 1.23 g (2.9 mmol) 62 in 20 ml Toluol werden 2.0 ml (3.1 mmol) einer 1.56 M Lösung von n-BuLi in Hexan bei -78°C langsam zuge tropft. Anschließend wird nach Auftauen auf RT weitere 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die hellgelbe Reaktionsmischung rot verfärbt. Nach dem Abkühlen wird der orange-rot gefärbte Niederschlag abgefrüht, mit Toluol und Pentan gewaschen und im OV getrocknet. Man erhält 0.67 g eines orange-farbenen Pulvers, das ^{11}B und ^1H -NMR-spektroskopisch als Edukt 62 identifiziert wird ($\delta^{11}\text{B} = 42.7$, $h/2 = 590$ Hz). Vom Filtrat wird das LM entfernt und der orange gefärbte Rückstand in Hexan aufgenommen. Das in Hexan Unlösliche wird isoliert (0.55 g), es erweist sich spektroskopisch als Ausgangsverbindung 62 ($\delta^{11}\text{B} = 42.7$, $h/2 = 600$ Hz) neben geringen Mengen (<10%) der Verbindung 65 ($\delta^{11}\text{B} = 52.9$). Der Rückstand des Filtrats (nach Abziehen des Hexans) zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal eines nicht identifizierten Amino-dialkyl-borans ($\delta^{11}\text{B} = 44.9$) und Tetra-n-butyl-borat 68 ($\delta^{11}\text{B} = -17.3$).

4.2. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-diethylamino-boran, 63, mit n-Butyllithium bei -78°C .

Bei -78°C werden zu einer Lösung von 1.17 g (2.8 mmol) 63 in ca. 20 ml Hexan 1.90 ml (3.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in Hexan zuge tropft. Nach Auftauen auf RT wird 2

h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt wie in 4.1. In 3 Fraktionen können insgesamt 1.10 g (2.6 mmol, 94 %) **64** zurückgewonnen werden ($\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3) = 43.3, $h1/2$ = 620 Hz).

4.3. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-dimethylamino-boran, **64**, mit n-Butyllithium

Zu einer Lösung von 1.62 g (4.2 mmol) **64** in 25 ml Toluol werden bei -78°C 2.6 ml (4.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-BuLi in Hexan langsam zugetropft. Nach Auftauen auf RT (keine Reaktion) kocht man 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im OV getrocknet. Man erhält 1.18 g eines hellgelb getarbtten Feststoffs, der im ^{11}B -NMR-Spektrum als Edukt **64** identifiziert werden kann ($\delta^{11}\text{B}$ = 42.6, $h1/2$ = 420 Hz). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand erweist sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch als Gemisch aus 3 Borverbindungen ($\delta^{11}\text{B}$ = 44.8, ($h1/2$ = 550 Hz), 33.7 ($h1/2$ = 450 Hz), -18.5 ($h1/2$ = 50 Hz)), die nicht getrennt werden können.

4.4. Umsetzung von Bis-(fluorenyl)-diisopropylamino-boran, **62**, mit tert.-Butyllithium zu **65**

4.0 ml einer 1.46 M Lösung von $t\text{BuLi}$ in Pentan (5.8 mmol) werden zum Sieden erhitzt und rasch mit einer Suspension von 2.34 g (5.7 mmol) **62** in 25 ml Toluol versetzt. Nach weiteren 2 h Kochen unter Rückfluß erhält man eine tiefrote Suspension. Das

Unlösliche wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man isoliert 1.22 g (2.9 mmol, 51 %) eines rot gefärbten Pulvers, das NMR-spektroskopisch als **65** identifiziert werden kann. Elementaranalysen lassen sich aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht durchführen.

$$\delta^{11}\text{B} (\text{Toluol}/\text{C}_6\text{D}_6) = 52.6 \text{ (h/2} = 890 \text{ Hz)}$$

weitere Daten siehe Tab. 19 und 20

4.5. Umsetzung von Bis-(diisopropylamino) triflato-boran^{5,7)} mit Fluorenyllithium zu **69**

Zu einer Lösung von 2.10 g (3.98 mmol) Bis-(diisopropylamino)-triflato-boran in 50 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 1.46 g (8.48 mmol) Fluorenyllithium in 50 ml Toluol zugetropft (Überschuß). Da keine Reaktion erkennbar ist, wird die kräftig orange gefärbte Suspension bei 125-130 °C unter Rückfluß gehalten. Nach 1.5 h liegt eine dunkelrote Suspension vor. Das Unlösliche wird nach dem Abkühlen auf RT abgefrittet, zweimal mit Toluol nachgewaschen und im ÖV getrocknet (1.08 g, 6.9 mmol, 173 % "Li-O-SO₂CF₃", stark verunreinigt).

Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt, mit 10 ml Hexan versetzt und in Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Die dabei erhaltenen hellgelben Nadeln werden abgefrittet, zweimal mit je 5 ml kaltem Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 1.02 g (2.83 mmol, 71 %) **69** als gelblich gefärbte Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 63-67 °C.

NMR-Daten (in CDCl_3):

$$\delta^{11}\text{B} = 36.6 \text{ (h}1/2 = 400 \text{ Hz)}.$$

$$\delta^1\text{H} = 7.93 - 7.28 \text{ (8/ Fluoren-H's); } 4.31 \text{ (1/Fluoren-H);}$$

$$3.72 \text{ (-CH}_a\text{(CH}_3\text{)}_2\text{); } 1.49 \text{ (-CH(CH}_3\text{)}_2\text{a)}.$$

$$^3\text{J(HH)} = 6.83 \text{ Hz;}$$

$$2.79 \text{ (-CH}_b\text{(CH}_3\text{)}_2\text{); } 0.79 \text{ (-CH(CH}_3\text{)}_2\text{b)}.$$

$$^3\text{J(HH)} = 7.08 \text{ Hz.}$$

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BN}_2$: 375.39

ber.	C	79.99	H	9.67	N	7.46
------	---	-------	---	------	---	------

gef.	C	79.68	H	9.45	N	7.42
------	---	-------	---	------	---	------

4.6. Umsetzung von Bis-(diisopropylamino)-fluorenyl-boran, **69**, mit *t*-Butyllithium

In 10 ml Hexan werden 5.8 ml (8.7 mmol) einer 1.5 m Lösung von *t*-BuLi in Pentan vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß wird eine Lösung von 2.37 g (6.3 mmol) **69** in 20 ml Hexan langsam zugetropft. Es bildet sich sofort eine tiefrot gefärbte Suspension des Anions. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man auf RT abkühlen. Der tiefrote Niederschlag wird abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhält 2.06 g (5.4 mmol, 86 %) Lithium-bis-(diisopropylamino)-fluorenyl borat, **70**, als tiefrotes Pulver das sich ab 217 °C zersetzte. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit (glimmt bei Berührung mit Luft) konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Spektroskopische Daten:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 39.4 \text{ (h1/2} = 680 \text{ Hz)}$$

weitere Daten siehe Tab. 19 und 20.

4.7. Addition von Methyllithium an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6.-tetramethylpiperidino)boran, 1, zu Lithium-(9-fluorenyl)-methyl-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, 71.

Zu einer Lösung aus 1.51 g (4.8 mmol) 1 in 20 ml Toluol werden unter Kühlung auf 0 °C 6.4 ml einer 0.75 M Lösung von Methyllithium in Pentan zugetropft. Nach Auftauen auf RT wird bis zum Ende der Methan-Entwicklung 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Reaktionsmischung rot färbt und ein Niederschlag entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird der Niederschlag isoliert, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man erhält 1.07 g (3.2 mmol, 77 %) 71 als karminrotes Pulver, Schmelzpunkt 242-247 °C (Zersetzung). Eine Elementaranalyse kann aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

Spektroskopische Daten:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 50.8 \text{ (h1/2} = 1044 \text{ Hz)}$$

weitere Daten siehe Tab. 19, 20, 21, 22 und 23.

4.8. Derivatisierung von 71 mit Methyljodid zu Methyl-9-(9-methyl)fluorenyl-2.2.6.6-tetramethylpiperidino-boran, 71a.

0.71 g (2.1 mmol) **71** werden in 10 ml Toluol suspendiert und bei RT mit 0.35 g (2.5 mmol, 19% Überschuß) frisch destilliertem Methyljodid in 5 ml Toluol versetzt. Nach 1 d Rühren bei RT liegt eine gelbbraun gefärbte Suspension vor. Man erhitzt die Mischung 2 h unter Rückfluß, trennt das Unlösliche ab (LiI) und engt die Lösung bis fast zur Trockene ein. Der zurückbleibende hellbraun gefärbte Rückstand wird mit 20 ml Pentan versetzt und das darin Unlösliche abgefrittet, gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 0.39 g (1.1 mmol, 54 %) **71a** als leicht gelblich gefärbtes Pulver, Schmelzpunkt 134–139 °C.

NMR-Daten in CDCl_3 :

$\delta^{11}\text{B}$ = 56.8 (h1/2 = 430 Hz).

$\delta^1\text{H}$ = 1.37 (12H, tmp); 1.45 (6H, tmp);

1.63 (3H, BMe); 1.68 (3H, CMe);

7.23 – 8.13 (8H, arom. H's).

$\delta^{13}\text{C}$ = 17.8 (C4); 32.8 (C7/8); 39.3 (C3/5); 55.3 (C2/6);

29.8 (C(CH₃); BC's n.gef.;

120.1; 125.4; 125.9; 126.3; 142.1; 154.7 (arom. C's).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{BN}$: 345.34

ber.	C	83.47	H	9.34	N	4.06
------	---	-------	---	------	---	------

gef.	C	84.32	H	9.41	N	4.04
------	---	-------	---	------	---	------

4.9. Addition von n-Butyllithium an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, zu Lithium-(n-butyl)-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)-borat, 72

Eine Lösung aus 1.14 g (3.6 mmol) **1** in 40 ml Toluol wird auf -10 °C gekühlt und unter Rühren mit 2.9 ml einer 1.56 M Lösung von n-BuLi in Hexan versetzt. Die orangefarbene Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung vertieft und das Anion ausfällt. Der Niederschlag wird isoliert, gewaschen und getrocknet und liefert 0.91 g (2.4 mmol, 67 %) Lithium-(n-butyl)-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, **72**, als kräftig orangefarbenes Pulver. Ab einer Temperatur von 196 °C trat Zersetzung ein.

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 51.8 (h/2 = 811 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 19 bis 23.

4.10. Addition von 9-Fluorenyllithium an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, zu Lithium-bis-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, 73.

In 50 ml Toluol werden 0.95 g (3.0 mmol) **1** gelöst und bei 0 °C mit einer Suspension von 0.52 g (3.0 mmol) 9-Fluorenyllithium in 30 ml Toluol versetzt. Da die Reaktion aus sterischen Gründen sehr langsam verläuft, kocht man die Mischung weitere 5 h unter Rückfluß. Die nunmehr dunkelgrüne Reaktionssuspension läßt man auf RT abkühlen und frittierte den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Toluol und Hexan wird das gelborange gefärbte Anion im ÖV getrocknet. Das Lithium-bis(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetra-

methylnpiperidino)borat, **73**, wird in einer Ausbeute von 0.78 g (1.6 mmol, 53 %) isoliert. Ab 120 °C tritt Zersetzung ein.

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 51.1 (h1/2 = 500 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 19 bis 23.

4.11. Addition von Lithium-diphenylphosphid an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, **1, zu Lithium-(9-fluorenyl)-diphenylphosphino-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, **74****

Im 50 ml Schlenkkolben werden 0.95 g (3.0 mmol) **1** in 20 ml Toluol bei 78 °C vorgelegt und im Verlauf von 20 min. mit einer Suspension von 0.61 g (3.0 mmol) LiPPh_2 in 10 ml Toluol versetzt. Nach dem Auftauen auf RT rührt man über Nacht. Danach wird der rote Niederschlag abgefrittet, gewaschen und getrocknet. Man erhält 0.66 g (1.3 mmol, 43 %) eines tiefrot gefärbten, sehr hydrolyseempfindlichen Pulvers, welches spektroskopisch als Lithium-(9-fluorenyl)-diphenylphosphino-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, **74**, identifiziert wird. Aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit des Produkts, lassen sich keine Elementaranalysen durchführen.

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 53.6 (h1/2 = 1200 Hz).

weitere Daten siehe Tab. 19, 20 und 21.

4.12. Addition von Lithium-dimethylamid an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, zu Lithium-dimethylamino-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, 75

Eine Suspension von 2.78 g (8.8 mmol) **1** in 20 ml Hexan wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und unter Rühren tropft man 0.45 g (8.8 mmol) LiNMe_2 in 10 ml Hexan zu. Nach Auftauen auf RT läßt man die Reaktionssuspension weitere 2 h Rühren und frittet dann den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen im ÖV erhält man 2.20 g (6.0 mmol, 68 %) Lithium-dimethylamino-(9-fluorenyl)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, **75**, als orangerotes Pulver (Schmp.: $182\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Substanz ist extrem hydrolyseempfindlich, daher konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Spektroskopische Daten:

$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6) = 38.5 (h ν /2 = 695 Hz)

weitere Daten siehe Tab. 19, 20 und 21.

4.13. Addition von Kalium-methanolat an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1, zu Kalium-(9-fluorenyl)-methoxy-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, 76

Eine Suspension von 0.35 g (5.0 mmol) **1** wird in 20 ml Hexan vorgelegt, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und langsam mit 1.60 g (5.0 mmol) KOMe in 10 ml Hexan versetzt. Nach dem Auftauen auf RT wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend frittet man das unlösliche Produkt ab, wäscht mit Hexan und trocknet 2 h im ÖV. Man erhält 1.05 g (2.7 mmol, 55 %) Kalium-(9-fluorenyl)-methoxy-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat,

76, als braunrot gefärbtes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 115–121 °C. Aufgrund der starken Hydrolyseempfindlichkeit konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Spektroskopische Daten:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 37.3 \text{ (h1/2 = 360 Hz)}$$

weitere Daten siehe Tab. 19 und 20.

4.14. Addition von Natrium-isopropanolat an 9-Fluorenyliden-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)boran, 1 zu Natrium-(9-fluorenyl)-isopropoxy-(2.2.6.6-tetramethylpiperidino)borat, 77

Zu 0.40 g (1.2 mmol) **1** in 20 ml Hexan werden bei –78 °C 0.10 g (1.2 mmol) NaOⁱPr in 10 ml Hexan zugetropft. Nach dem Auftauen auf RT wird weitere 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Unlösliche abgefrittet, zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Man isoliert 0.12 g (0.3 mmol, 26 %) Natrium-(9-fluorenyl)-isopropoxy-(2.2.6.6 tetramethyl piperidino)borat, **77** als braunes Pulver vom Schmelzpunkt 273 – 278 °C.

Spektroskopische Daten:

$$\delta^{11}\text{B} (\text{C}_6\text{D}_6) = 32.9 \text{ (h1/2 = 300 Hz)}.$$

weitere Daten siehe Tab. 19 und 20.

4.15. Versuch zur Addition von Lithium-2.3.4.5-tetramethylpiperidid an (9-Fluorenyliden)-(2.2.6.6-tetramethylpiperidin)pboran, 1

Zu einer Lösung aus 0.70 g (2.2 mmol) **1** in 20 ml Toluol tropft man bei -78 °C eine Suspension von 0.39 g (2.5 mmol) Li-cp(Me)₄ in 10 ml Toluol zu. Man läßt auf RT auftauen und kocht weitere 7 h unter Rückfluß. Aus dem ¹¹B-NMR-Spektrum ist ersichtlich, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte ($\delta^{11}\text{B}$ in Toluol = 58). Es werden 0.59 g (1.9 mmol, 85 %) nicht umgesetztes **1** zurückgewonnen.

LITERATURANGABEN ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL:

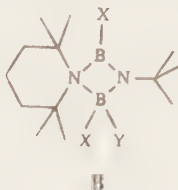
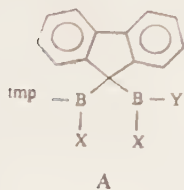
- 5.1. H.GILMAN und R.D. GORSICH, J. Org. Chem. **23**, 550 (1958).
- 5.2. S. WEBER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 5.3. U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- 5.4. C.R. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM, Inorg. Synth. **8**, 15 (1966).
- 5.5. B. GLASER, Dissertation, Universität München, 1985.
- 5.6. W. GERRARD, H.R. HUDSON und E.F. MOONEY, J. Chem. Soc. (London), 5168 (1960).
- 5.7. B. RASTHOFER, Dissertation, Universität München, 1984.
- 5.8. G.A. OLAH und K. LAALI, J. Org. Chem. **49**, 4591 (1984).
- 5.9. A.E. TSCHITSCHIBABIN und O.V. MAGIDSON, J. Pract. Chem. **90**, 170 (1914).
- 5.10 K. BLICKE, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2848 (1927).
- 5.11 A.C. HOPKINSON, E. LEE-RUFF und M. MALEKI, Synthesis, 366 (1986).
- 5.12 U. SCHÖLLKOPF, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Lithiumorganischen Verbindungen", in: "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", Bd. III/1, (1970) 102 ff.
- 5.13 K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. **455**, 266 (1925).
- 5.14 N.O.V. SONNTAG, S. LINDNER, E.I. BECKER und P.E. SPOERRI, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2283 (1953).

- 5.15 P.L. PAUSON und B.J. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 4153 (1961).
- 5.16 F.X. KOHL und P. JUTZI, J. Organomet. Chem. **243**, 119 (1983).
- 5.17 C.P. CASEY, R.M. BULLOCK und F. NIEF, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7574 (1983).
- 5.18 B.J. PERRY, J.B. REESOR und J. L. FERRON, Canad. J. Chem. **41**, 2299 (1963).
- 5.19 K.E. BLICK, K. NIEDENZU, W. SAWODNY, M. TAKASUKA, T. TOTANI und H. WATANABE, Inorg. Chem. **10**, 1133 (1971).
- 5.20 P.J. DAVIDSON, D.H. HARRIS und M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2268 (1976).

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In der vorliegenden Arbeit sollten weitere Erkenntnisse zur Reaktivität von δC -Doppelbindungssystemen erhalten werden.

Der Vergleich der in Kapitel 1 durchgeführten Umsetzungen mit analogen Reaktionen der BN-Mehrfachbindung zeigt deren unterschiedliches Verhalten bzgl. der Addition von Trihalogenboranen und Aryldihalogenboranen. Im Fall von **1** resultieren hierbei offenkettige Diborylamine, während die Umsetzungen mit Amino-iminoboranen stets viergliedrige Ringsystem liefern:

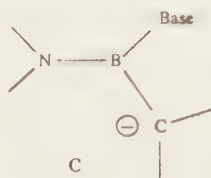


Das BC-Mehrfachbindungssystem ist sterisch so gut abgeschirmt, daß trotz seiner hohen Reaktivität kein Angriff von Dialkylamino-dihalogenboranen mehr erfolgen kann.

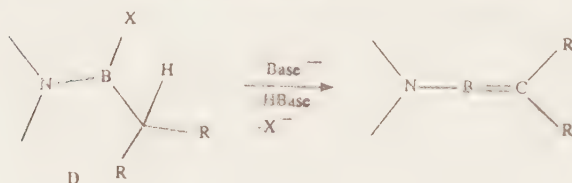
Deshalb modifiziert man den Organyl- sowie den Amino-Rest (Kapitel 2).

Beim Übergang zu kleineren Aminoesten gelingt zwar die HX-Abspaltung, jedoch addiert sich aufgrund der nun zu

geringen sterischen Abschirmung sofort ein weiteres Molekül der Abspaltbase unter Bildung eines Salzes C:

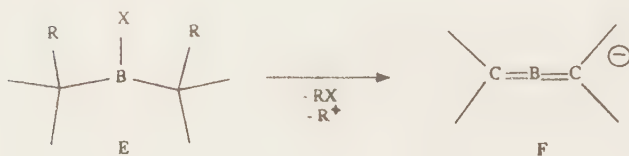


Durch die Variation des Organylrestes erhält man geeignete Vorstufen, bei denen die Durchführbarkeit der basen-induzierten HX-Abspaltung in erster Linie von der Azidität des α -Protons am borgebundenen Kohlenstoff abhängt.



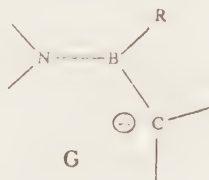
Für $R = {}^t\text{Bu}$, SiMe_3 gelingt diese Eliminierung nicht (Kapitel 2).

Bei der Suche nach Wegen zur Darstellung des CBC-Allens F besteht die Schwierigkeit, geeignete Vorläufermoleküle zu synthetisieren.



Für $R = H$ lassen sich nur mit $X = NR_2$ Verbindungen des Typs **E** darstellen. Diese Verbindungen sind allerdings sehr stabil und daher für die Bildung des Allen-Anions **F** nicht geeignet. Im Falle von $X = Hal$ scheitert bereits die Synthese von **E** an der erhöhten Reaktivität der Gruppe $R = H$. Nur für $X = F$ und $R = SiMe_3$ isoliert man eine geeignete Vorstufe **E** (Kapitel 3).

Ein weiteres anionisches System mit partieller BC-Doppelbindung liegt im dreifach koordinierten Borat **G** vor, dessen Synthese auf zwei unabhängigen Wegen gelingt:



Sowohl durch Deorotonierung einer geeigneten dreifach koordinierten Vorstufe, als auch durch Addition ionischer Verbindungen gelangt man in guten Ausbeuten zu **G**. Mittels Multikern-NMR-Spektroskopie läßt sich den dreifach koordinierten Boraten die Struktur **G** zweifelsfrei zuordnen (Kapitel 4).

L E B E N S L A U F

Name: Christine Erika EURINGER

Geburtsdatum: 17. März 1960

Geburtsort: Pfaffenhofen a. d. Ilm

Wohnsitz: Euckenstr. 3
8000 München 70

Familienstand: ledig

Eltern: Leonhard Euringer, Polizeibeamter
Erika Euringer, geb. Graßl, Angestellte

Schul Ausbildung: September 1966 - Juli 1970:
Grundschule in Pfaffenhofen
September 1970 - Juli 1972:
Hauptschule in Pfaffenhofen
September 1972 - Juni 1979:
Schyrengymnasium in Pfaffenhofen

Abitur: 27. Juni 1979

Studium: seit November 1979:
Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-
Universität in München
Mai 1982:
Diplom-Vorprüfung
Mai 1984:
Diplom-Hauptprüfung
Juni 1984 - April 1985:
Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. H. Nöth
seit Mai 1985:
Anfertigung der Dissertation unter gleicher
Anleitung

Berufstätigkeit: Mai 1985 - April 1987:
teilzeitbeschäftigte wiss. Mitarbeiterin
Mai 1987 - Mai 1988
vollbeschäftigte wiss. Mitarbeiterin

